

Synthese und Charakterisierung von metallorganischen Bronzen

Christian Helbig

Augsburg 2008



Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät
der Universität Augsburg

Erstgutachter: Prof. Dr. Wolfgang Scherer (Univ. Augsburg)
Weitere Gutachter: Prof. Dr. Peter Roesky (Univ. Karlsruhe)
Priv.-Doz. Dr. habil. Alexander Krimmel (Univ. Augsburg)
Priv.-Doz. Dr. habil. Volker Eyert (Univ. Augsburg)

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Januar 2009

für Andrea

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Röntgendiffraktion	7
2.1	Kristallsymmetrie	7
2.2	Beugung von Röntgenstrahlung	10
2.3	Kristallstrukturbestimmung	25
2.3.1	Methoden der Strukturlösung	27
2.3.2	Korrekturen der Datenreduktion	29
2.4	Multipolmodell	35
2.4.1	Multipol-Formalismus	36
2.4.2	Ladungsdichtestudie	38
2.5	RIETVELD-Verfeinerung	44
2.5.1	RIETVELD-Formalismus	45
2.5.2	Gütekriterien der Verfeinerung	47
3	Verzwilligung und Phasenübergänge	51
3.1	Klassifikation von Zwillingen	51
3.2	Beugungsbild eines Zwillings	63
3.2.1	Reziprokes Zwillingsgesetz	63
3.2.2	Zerlegung überlagerter Intensität	66
3.2.3	Vorgetäuschte Symmetrie	70
3.3	Symmetrieabbau bei Phasenübergängen	74
3.3.1	Klassifikation struktureller Phasenübergänge	75
3.3.2	Verzwilligung beim Phasenübergang	77
4	Spezielle Synthesetechniken	81
4.1	<i>Chimie Douce</i> ($\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	81
4.2	Chemischer Transport ($\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$)	83
4.3	Hochdruck-Hochtemperatur-Verfahren ($\text{Re}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{O}_3$)	87
5	Polymeres und keramisches Methyltrioxorhenium	95
5.1	Beugungsverfahren für <i>in-situ</i> -Reaktionen	96
5.2	Strukturlösung von Poly-MTO	100
5.2.1	Datenreduktion	100

5.2.2	Strukturlösung	107
5.2.3	RIETVELD-Verfeinerung	112
5.2.4	Prüfung der Symmetrie	119
5.3	Struktur von keramischem MTO	122
5.3.1	Pulverdiffraktion	124
5.3.2	Spektroskopie und magnetische Messungen	132
5.3.3	Physikalische Eigenschaften von keramischem MTO	137
5.4	Elektronische Struktur von keramischem MTO	141
5.4.1	Vergleich experimenteller und theoretischer Daten	142
5.4.2	Bandstruktur von keramischem MTO	144
6	Molybdäntrioxid-System	163
6.1	Hybrides Molybdänoxid-Schichtsystem $\text{MoO}_3\text{-Bipy}_{0.5}$	163
6.1.1	Strukturbestimmung	165
6.1.2	Fehlordnungsmodelle	167
6.2	Strukturvergleich mit verwandten MO_3 -Schichtsystemen	171
6.3	Strukturelle Merkmale von d^0 -Metalloxid-Schichtsystemen	178
7	Substituierte Wolframtrioxid-Systeme	183
7.1	$\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$	183
7.2	$\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$: Physikalische Eigenschaften	194
7.3	$\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$: γ -Phase	202
7.3.1	Bestimmung der Zwillingsdomänen	203
7.3.2	Strukturbestimmung	209
7.4	$\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$: ε -Phase	222
7.4.1	Bestimmung der Zwillingsdomänen	223
7.4.2	Strukturbestimmung	226
7.5	$\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$: Phasenübergänge	239
8	Zusammenfassung	259
A	Kristallographische Daten	269
A.1	Poly-Methyltrioxorhenium	271
A.2	$\text{MoO}_3\cdot(4,4'\text{-Bipyridin})_{0.5}$	275
A.3	$\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$: γ -Phase	283
A.4	$\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$: ε -Phase	303
B	Partielle Meroedrie und metrische Matrix	321
C	Hintergrundkorrektur bei Displex-Messungen	325
D	Pulverbeugung mit Reaktion <i>in situ</i>: Amin-Addukte des MTO	331

Literaturverzeichnis	335
Publikationen	353
Algorithmen	355
Danksagung	357
Curriculum Vitae	359

Abkürzungsverzeichnis

2D	zweidimensional
3D	dreidimensional
α_i	Volumenanteil der Zwillingsdomäne i
e	Identität
ADP	atomarer Auslenkungsfaktor (<i>atomic displacement parameter</i>)
AO	Atomorbital
BEDT-TTF	Bis(ethyldithio)tetrathiafulvalen
CP	kritischer Punkt (<i>critical point</i>)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
EDX	Energiedispersive Röntgenanalyse (<i>energy dispersive X-ray analysis</i>)
ESR	Elektronenspinresonanz
EXAFS	<i>extended X-ray absorption fine structure</i>
FE	Formeleinheit
IAM	<i>independent atom model</i>
ICP	<i>inductively coupled plasma</i>
IR	Infrarot
L	Ligand
LCAO	<i>linear combination of atomic orbitals</i>
M	Metall
MO	Molekülorbital
MTO	Methyltrioxorhenium
NMR	Kernspinresonanz (<i>nuclear magnetic resonance</i>)
REM	Rasterelektronenmikroskop
SQUID	<i>superconducting quantum interference device</i>
TEM	Tunnelelektronenmikroskop
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TTF	Tetrathiafulvalen
VSEPR	<i>valence shell electron pair repulsion</i>

1 Einleitung

CAUSARUM ENIM COGNITIO COGNITIONEM EVENTORUM FACIT.
(MARCUS TULLIUS CICERO, TOPICA 67)

Das Wissen um die Ursachen ermöglicht ein Verständnis der Resultate.

Die Entwicklung des Menschen war stets von der Entdeckung und dem Einsatz neuer Materialien begleitet. Welche Bedeutung den Materialien in der Geschichte der Technologie zukommt, verdeutlichen die Namen, die Historiker den frühen Epochen unserer Geschichte zugewiesen haben: die Steinzeit (vor 2.5 Mio a), die Bronzezeit (2000 – 1000 v. Chr.) oder die Eisenzeit (1000 v. Chr. – 0). Die Materialien dienten der Fertigung von Waffen und Werkzeugen und ermöglichten immer vielschichtigere Einsatzgebiete. Einen Meilenstein für die Baukunst setzte beispielsweise die Entdeckung des Zements (*opus caementitium*) durch die Römer.¹ Die moderne Gesellschaft, ab Mitte des zwanzigsten Jahrhunderts, könnte nach dieser Nomenklatur nun als Zeitalter der Kunststoffe auf Kohlenwasserstoffbasis oder des Siliziums bezeichnet werden. Heute ist eine Vielzahl von Materialien bekannt, die durch außergewöhnliche chemische oder physikalische Eigenschaften den Grundstein für den rasanten technologischen Fortschritt unserer Gesellschaft legen. Der Erforschung neuartiger Materialien und deren Eigenschaften widmet sich auch diese Arbeit.

Das Grundmotiv der vorliegenden Arbeit ist die physikalische Untersuchung einer neuen Materialklasse zweidimensionaler Oxide. Ziel war es, geeignete Materialien auszuwählen und neu zu entwickeln, die als Modellsysteme für zweidimensionale perowskitartige Systeme dienen können. Dabei wurden verschiedene Prinzipien zur Entkopplung einzelner Schichten verfolgt:

1. Bei einem metallorganischen Ansatz wurde eine Substanzklasse von polymeren Formen des Methyltrioxorhenium (MTO) untersucht. Diese basieren auf dem strukturellen Grundgerüst des metallischen Oxids ReO_3 . Durch metallorganische Funktionalisierung mittels kovalent gebundener, metallzentrierter Methyl-Gruppen ($\text{Re}-\text{CH}_3$) werden einzelne Schichten aus eckenverknüpften CH_3ReO_5 -Oktaedern voneinander separiert. Neben der Strukturaufklärung des seit längerer Zeit untersuchten Poly-MTOs gelang hier die Synthese einer neuen, stabilen und harten Modifikation, des so genannten keramischen MTOs.

¹ Das herausragendste Betonbauwerk dieser Zeit ist das Pantheon (125 n. Chr.), das mit 43 m Innendurchmesser bis 1913 die größte freitragende Kuppelkonstruktion darstellte.

2. Alternativ wurde auch ein organometallischer Ansatz zur Schichttrennung untersucht: Durch den Einsatz verbindender organischer Donormoleküle (D) können die Molybdänoxid-Schichten in MoO_3 getrennt und in fest definierter Orientierung zueinander in Form der stöchiometrischen Verbindung $\text{MoO}_3 \cdot \text{D}_{0.5}$ arretiert werden. Geeignete Verbrückungsmoleküle wie 4,4'-Bipyridin (Bipy) verfügen dabei an gegenüberliegenden Positionen über zwei Stickstoffatome, die als Liganden eine Donorbindung zu den Molybdän(VI)-Zentren aufbauen.
3. In dem Mineral Tungstit $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ findet sich in natürlicher Form eine analoge Anordnung der oxidischen Schichtstruktur. Hier werden die Wolfram-Atome neben einem terminalen Oxo-Liganden und verbrückenden Sauerstoffliganden zusätzlich durch jeweils ein Wassermolekül koordiniert, dessen Sauerstoffatom als schwacher Donor auftritt. Diese Wassermoleküle trennen die Oxidschichten voneinander und vernetzen sie gleichzeitig durch Wasserstoffbrücken.
4. Schließlich wurden auch Materialien untersucht, die eine intrinsische Tendenz zur Schichtbildung aufweisen: Ausgehend von den Modellsystemen polymeres MTO, $\text{MoO}_3 \cdot \text{Bipy}_{0.5}$ und Tungstit wurde das dreidimensionale Netzwerk von Wolframtrioxid genauer analysiert. Durch die Reduktion der Symmetrie beim Übergang von der Hochtemperaturphase zur Raumtemperaturphase kommt es zu Verzerrungen im WO_3 -Gerüst, die zur Ausbildung einer quasi zweidimensionalen Schichtstruktur führen.

Die Grundstruktur der ausgewählten Materialien enthält metallische Zentren in der formalen Konfiguration d^0 , so dass die Struktur elektrischer Isolatoren vorliegt. Teilweise wurden die Materialien daher weiter modifiziert, um eine potentielle Leitfähigkeit zu induzieren. In Poly-MTO und keramischem MTO können durch eine partielle Elimination von Methyl-Gruppen Rhenium(VII)-formal zu Rhenium(VI)-Zentren reduziert werden. Dadurch erlangen beide Systeme ein metallisches Erscheinungsbild, begleitet von einem entsprechenden physikalischen Widerstandsverhalten. In den Wolframtrioxid-Systemen Tungstit und WO_3 wurde eine andere Strategie zur formalen Reduktion verfolgt. Hier wurde das sechswertige Wolfram chemisch durch sechswertiges Rhenium substituiert, so dass sich die elektronische Konfiguration der entsprechenden Metallzentren in Folge der Substitution von d^0 auf d^1 erhöhte.

Um eine möglichst umfassende, detaillierte und verlässliche physikalische Beschreibung der synthetisierten Schichtsysteme und ihrer neuartigen Eigenschaften zu gewährleisten, wurde ein breites Repertoire an Methoden eingesetzt:

Es werden Ergebnisse von diffraktometrischen Strukturuntersuchungen vorgestellt, die durch Spektroskopie, wie Infrarot-, Elektronenspinresonanz- und Festkörper-NMR-Messungen, gestützt werden. Die strukturelle Charakterisierung der gewählten Materialien erwies sich in fast allen Fällen als schwierig. Gerade deshalb wurden die Strukturuntersuchungen mit besonderer Sorgfalt und Ausführlichkeit behandelt, sowie

durch allgemeine Vorüberlegungen vorbereitet. Sie bilden einen methodischen Schwerpunkt dieser Arbeit. Als Resultat dieser Untersuchungen können einige außergewöhnliche Ergebnisse präsentiert werden.

Die physikalische Charakterisierung erfolgte durch magnetische Messungen, Messungen der spezifischen Wärme sowie Transportmessungen. Einen weiteren Schwerpunkt dieser Arbeit bildet die Untersuchung und Interpretation des Wechselspiels zwischen der elektronischen und atomaren Struktur der Systeme. Um die elektronischen Zustände – basierend auf den detaillierten Strukturbeschreibungen – zu simulieren, wurden Methoden der Dichtefunktionaltheorie angewandt. Die elektronische Struktur wurde mit Hilfe der Topologie der Elektronendichte im Realraum und durch Bandstrukturen im reziproken Raum analysiert.

Um den Aufbau dieser Arbeit darzulegen, soll nun ein kurzer Überblick gegeben werden: In Kapitel 2 werden die grundlegenden Konzepte der Röntgendiffraktometrie erläutert. Dabei wurden einige relevante Methoden hervorgehoben, wie beispielsweise das Multipol-Verfahren zur Ermittlung der Topologie der Elektronendichte oder das RIETVELD-Verfahren zur Strukturverfeinerung anhand von Pulverproben.

Kapitel 3 legt das Phänomen der Verzwillingung in Kristallen dar. Nach einer Erläuterung der verschiedenen Ausprägungen der Verzwillingung werden die Auswirkungen auf das Beugungsbild abgeleitet. Da eine vorhandene Verzwillingung am Beugungsbild nicht immer zu erkennen ist, beziehungsweise eine Maskierung der für die Strukturlösung notwendigen BRAGG-Intensitäten auftreten kann, wird außerdem erörtert, wie eine korrekte Strukturlösung unter diesen Bedingungen erfolgen kann.

Nach diesen beiden Kapiteln, die die theoretische Basis für die später vorgestellten experimentellen Untersuchungen beinhalten, werden in Kapitel 4 spezielle Synthesetechniken vorgestellt, mit denen die Präparation der neuartigen Systeme gelang. Im Fall der Mischphasen $\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3$ kamen hier individuelle chemische Prozesse zum Einsatz, die sich aus Verfahren der *chimie douce*, des chemischen Transports sowie der Hochdrucksynthese ableiten.

Die beiden polymeren Modifikationen Poly-MTO und keramisches MTO werden in Kapitel 5 behandelt. Hier wird zunächst ein Beugungsverfahren gezeigt, das speziell für die Anforderungen der Strukturuntersuchung dieser Stoffe entworfen wurde. Mit dieser auf Pulverdiffraktometrie basierenden Technik gelang erstmals die Strukturlösung von Poly-MTO. Hier kam die PATTERSON-Synthese zur Anwendung. Im Folgenden werden Struktur und Eigenschaften von keramischem MTO analysiert. Diese Untersuchung schließt mit einer Betrachtung der elektronischen Struktur von keramischem MTO anhand von Bandstrukturrechnungen und erörtert deren Zusammenhang mit den physikalischen und chemischen Eigenschaften von keramischem MTO.

Dem organometallischen Molybdäntrioxid-Schichtsystem $\text{MoO}_3 \cdot \text{Bipy}_{0.5}$ widmet sich Kapitel 6. Nach der Bestimmung der Struktur, die sich aus zwei Varianten der Schichtorientierung zusammensetzt, wird ein Vergleich der Schichtstruktur von $\text{MoO}_3 \cdot \text{Bipy}_{0.5}$ mit der von Poly-MTO, keramischem MTO, Tungstit und Wolframtrioxid angestellt.

Im Fazit werden die wesentlichen Strukturmerkmale solcher Schichtsysteme, die sich durch einen perowskitartigen Aufbau und eine d^0 -Elektronenkonfiguration am Metallzentrum auszeichnen, herausgearbeitet und präsentiert. Dabei werden auch Abhängigkeiten der Struktur von gewissen elektronischen Eigenschaften aufgezeigt.

Schließlich stellt Kapitel 7 die mit Rhenium substituierten Wolframtrioxid-Systeme vor. Zunächst werden hier die reinen Schichtsysteme $\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ beschrieben und untersucht. Daran schließt sich eine ausführliche Charakterisierung eines $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ -Einkristalls an. Physikalische Messungen an dem Kristall geben klare Hinweise auf Phasenübergänge. Durch die Auswertung temperaturabhängiger kristallographischer Untersuchungen konnten detaillierte Strukturmodelle der so genannten γ - und ε -Phase erlangt werden. Bedingt durch die Verzwilligung des Kristalls, die eine Strukturbestimmung erheblich erschwert, wurden geeignete Strategien zur Strukturlösung entworfen und angewandt. Für die Messung bei tiefen Temperaturen kam ein spezielles Diffraktometer mit proprietärer Auswertetechnik zum Einsatz. Im letzten Abschnitt dieses Kapitels werden die beobachteten strukturellen Phasenübergänge in $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ diskutiert, mit denen von WO_3 verglichen und die Ergebnisse bislang publizierten Annahmen gegenübergestellt.

Die essentiellen Erkenntnisse und Ergebnisse der vorliegenden Arbeit werden im abschließenden Kapitel 8 noch einmal aufgegriffen und in kompakter Form dargestellt.

Im Anhang sind ferner tabellarische Daten und weiterführende Informationen zusammengefasst: Anhang A listet die Strukturdaten aller charakterisierten Materialien und Phasen auf, in Anhang B werden formale Kriterien für das Auftreten von partieller Meroedrie aufgezeigt, Anhang C beschreibt die proprietäre Hintergrundkorrektur der Einkristall-Beugungsdaten bei Verwendung einer Tieftemperatur-Displex-Kühlvorrichtung und Anhang D zeigt einen weiteren Anwendungsfall des für PolymTO entwickelten *in-situ*-Beugungsverfahrens.

2 Röntgendiffraktion

Das wichtigste Instrument zur Untersuchung atomarer Strukturen in Molekül und Festkörper ist die Röntgendiffraktion. Sie gewährt einen Einblick in die dreidimensionale Geometrie von Verbindungen, so dass Symmetrien, Winkel und Bindungslängen bestimmt werden können. Dabei werden mit Standard-Laborröntgenquellen üblicherweise Positionsaufösungen von etwa 1 pm erreicht, die weit unterhalb der verwendeten Wellenlängen der Röntgenstrahlung liegen. Damit steht sie außer Konkurrenz zu alternativen Methoden der Strukturuntersuchung, wie den direkten Rastermethoden der Kraftmikroskopie und Elektronenmikroskopie. Die Informationen, die die Röntgendiffraktion liefert, sind Grundlage zum Verständnis beinahe jeglicher molekular- und festkörperphysikalischer Phänomene. Sie ist die Schlüsseltechnologie für die moderne Festkörperphysik, die noch vor einem Jahrhundert so nicht vorstellbar war. Auch diese Dissertation stützt sich in vielen Teilen auf detaillierte Röntgenbeugungsstudien. So soll zu Beginn das Prinzip dieser Studien aufgezeigt werden.

2.1 Kristallsymmetrie

Die Kristallinität der Probe ist eine wesentliche Voraussetzung für Beugungsexperimente. Erste Untersuchungen von Kristallen beschäftigten sich mit deren regulärer Form, ihrer sog. *Morphologie* (J. B. L. ROMÉ DE L'ISLE, 1736 – 1790). Die gemessenen Diederwinkel zwischen den Kristallflächen lieferten oft spezielle Werte, wie in hochsymmetrischen Körpern, und deuteten teilweise auf eine symmetriebedingte Äquivalenz verschiedener Richtungen hin. Sorgfältige Studien an unterschiedlichen Kristallen ließen darauf schließen, dass jeder Kristall einem von sieben *Kristallsystemen* angehört. Man bemerkte weiter, dass auch die Morphologie verschiedener Kristalle derselben Verbindung sehr unterschiedlich sein kann. Aus Untersuchungen verschiedener Morphologien ein und derselben Verbindung erkannte man, dass die Formen durch für die Verbindung typische gemeinsame Symmetrieelemente beschrieben werden. Nach solchen gefundenen Symmetrieelementen ließen sich die Kristallsysteme weiter in insgesamt 32 *Kristallklassen* unterteilen, die heute auch als die vollständigen 32 Punktgruppen für dreidimensionale Gitter bekannt sind. Sie sind in Tab. 2.1 aufgezählt. Die verwendeten Symbole entsprechen der internationalen HERRMANN-MAUGUIN-Nomenklatur und weisen auf Symmetrieelemente wie *Spiegelebenen* (m), *zweizählige Achsen* (2) oder *Inversionsachsen* ($\bar{4}$) hin; ihre Reihenfolge ordnet sie den ausgezeichneten

Kristallsystem	Kristallklassen		Holoedrie	
	nicht zentrosymm.	zentrosymm.		
Triklin	$1^{*\circ}$		$\bar{1}$	$\bar{1}$
Monoklin	$2^{*\circ}$	m^*	$2/m$	$2/m$
Orthorhombisch	222°	$mm2^*$	mmm	mmm
Tetragonal	$4^{*\circ}$	$\bar{4}$	$4/m$	$4/mmm$
	422°	$4mm^*, \bar{4}2m$	$4/mmm$	
Trigonal	$3^{*\circ}$		$\bar{3}$	$\bar{3}m$
	32°	$3m^*$	$\bar{3}m$	
Hexagonal	$6^{*\circ}$	$\bar{6}$	$6/m$	$6/mmm$
	622°	$6mm^*, \bar{6}2m$	$6/mmm$	
Kubisch	23°		$m\bar{3}$	$m\bar{3}m$
	432°	$\bar{4}3m$	$m\bar{3}m$	

(LAUE-Kl.)

Tabelle 2.1: Die 32 Kristallklassen oder Punktgruppen. Sie zeichnen sich teilweise als zentrosymmetrische, enantiomorphe ($^\circ$) oder polare (*) Kristallklassen aus. Die zentrosymmetrischen Kristallklassen sind zugleich LAUE-Klassen; alle Kristallklassen, die einer bestimmten LAUE-Klasse angehören, stehen mit jener in einer gemeinsamen Zeile. Zusätzlich ist die zu jeder Kristallklasse gehörende Holoedrie angegeben – die Punktsymmetrie des Kristallsystems und damit des Gitters. Sie ist von Bedeutung bei meroedrischer Verzwillingung (vgl. Kap. 3.1). (Nach GIACOVAZZO, 1994c.)

Blickrichtungen des jeweiligen Kristallsystems zu. Für eine ausführliche Beschreibung siehe HAHN und LOOIJENGA-VOS (2002).

Bereits aufgrund dieser Beobachtungen stellte RENÉ-JUST HAÜY (1801) die These auf, dass Kristallflächen aus Gitterebenen und Kristallkanten aus Netzlinien gebildet werden. Für eine formale Beschreibung von Gitterebenen führte WILLIAM H. MILLER (1839) drei Indizes ein. Das MILLER'sche Zahlentripel hkl berechnet sich aus den Achsenabschnitten, bei denen die Ebene die Basisvektoren \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} schneidet, die die Elementarzelle aufspannen (vgl. Abb. 2.1, die Elementarzelle ist grau unterlegt). Die Indizes ergeben sich aus den Kehrwerten der Achsenabschnitte.¹

¹ Das bedeutet konkret für das Beispiel aus Abb 2.1a: Die Netzebene schneidet die Achsen bei $1\vec{a}$, $\frac{1}{2}\vec{b}$ und $\infty \cdot \vec{c}$ (kein Schnittpunkt), so erhält man als Kehrwerte der Achsenabschnitte 1, 2 und 0. Die MILLER-Indizes der Netzebenenchar lauten somit $(hkl) = (120)$.

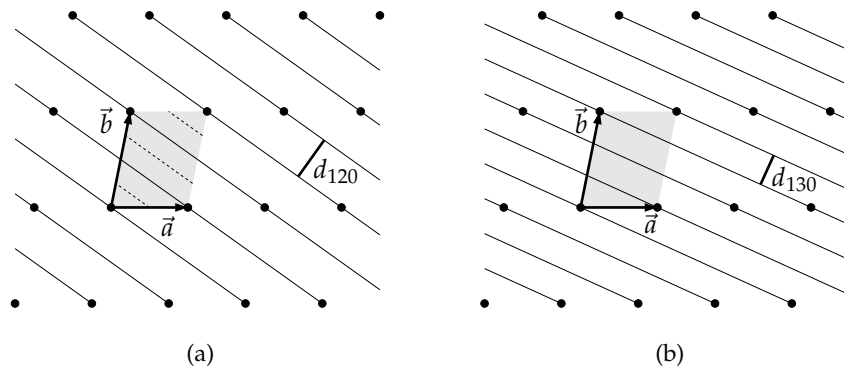


Abbildung 2.1: Netzebenenscharen der MILLER-Indizes (120) (gestrichelt (240)) (a) und (130) (b).

Die MILLER-Indizes natürlicher Kristallflächen nehmen immer kleine Werte an (≤ 6). Die physikalische Ursache für die Ausbildung solcher Oberflächen hängt mit der Optimierung der Oberflächenenergie zusammen. Dabei ist eine hohe Dichte von Gitterpunkten auf den Oberflächen vorteilhaft. Diese wird durch große absolute Achsenabschnitte innerhalb der Einheitszelle a/h , b/k und c/l realisiert (BRAVAIS-Gesetz). Diesen Zusammenhang verdeutlicht der Vergleich von Abbildung 2.1a und b. Damit konnten schon knapp hundert Jahre vor dem ersten Beugungsexperiment durch KNIPPING wesentliche Parameter der Einheitszelle aus der Morphologie abgeleitet werden.

Die Symmetrie eines Kristalls ist aber auch für viele seiner physikalischen Eigenschaften von Bedeutung: Die räumliche Symmetrie einer physikalischen Größe muss alle Symmetrieelemente der Kristallklasse (Punktgruppe) umfassen, sie kann aber auch höher sein (NEUMANN-Prinzip, s. bspw. GIACOVAZZO, 1994c). Damit schränkt die Punktgruppe eines Kristalls die Effekte ein, die möglicherweise beobachtet werden können (vgl. auch Tab. 2.1):

Piezoelektrizität / NLO: Der Piezoeffekt bildet sich in der Richtung einer polaren Achse aus. Diese Richtung darf nicht symmetrieäquivalent zur entgegengesetzten Richtung sein. Damit kann der Effekt nur in Kristallen der 21 *nicht zentrosymmetrischen* Punktgruppen beobachtet werden. Für nicht linear optische (NLO) Materialien gelten dieselben Anforderungen.

Ferro- / Pyroelektrizität: Diese können nur in den zehn *polaren* Kristallklassen gefunden werden. Solche erlauben in einer Richtung eine polare Achse, zu der keine weitere symmetrieäquivalente Richtung existiert. In dieser ausgezeichneten Richtung kann sich ein permanentes Dipolmoment bilden, das bei Pyroelektrizität temperaturabhängig ist.

Optische Aktivität: Sie beruht auf Drehung der Polarisationsrichtung von Licht durch

chirale Verbindungen. Dazu darf der Kristall nur aus einem der beiden Enantiomere bestehen. Da Inversion immer die Händigkeit vertauscht, können keine Inversionsachsen in solchen Materialien vorhanden sein. Optisch aktive Kristalle beschränken sich auf die elf *enantiomorphen* Kristallklassen.

Beugungsbild: Das Beugungsbild eines Kristalls weist immer Inversionssymmetrie auf, wie später erläutert werden wird (Kap. 2.2, S. 20). Dadurch gehört das dreidimensionale Muster nur einer Punktsymmetrie an, die zentrosymmetrisch ist – einer der elf sog. LAUE-Klassen.

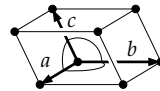
Mit den Kristallsystemen lassen sich alle Gitter mit einer *primitiven* Zelle identifizieren, die genau einen Gitterpunkt enthält und durch die Basisvektoren \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} das Gitter aufspannt. Andererseits ist es vorteilhaft in der Elementarzelle eine möglichst hohe Symmetrie zu beschreiben und dafür auch zwei, drei oder vier Gitterpunkte in die Elementarzelle aufzunehmen. Hierfür wurden von AUGUSTE BRAVAIS (1850) vierzehn Gittertypen eingeführt, die sog. BRAVAIS-Gitter, wie sie in Abbildung 2.2 dargestellt sind. Dabei werden folgende Symbole verwendet: *P* für primitiv, *I* für innen- oder raumzentriert, *A*, *B*, *C*, *F* für die Flächenzentrierung auf der *A*-, *B*-, *C*-Fläche oder allen Flächen zugleich und *R* für die rhomboedrische Innenzentrierung im trigonalen System. Er wies auch die Vollständigkeit dieser vierzehn Gitter nach; andere Gitter können durch Koordinatentransformationen auf diese zurückgeführt werden. So existiert beispielsweise kein monoklin innenzentriertes Gitter, da dieses auch als monoklin C-zentriertes Gitter dargestellt werden kann. (GIACOVAZZO, 1994c)

Für eine vollständige Beschreibung der Symmetrie eines Kristalls reichen BRAVAIS-Gitter, die die Translationssymmetrie beschreiben, und Kristallklassen, die der Punktsymmetrie entsprechen, nicht aus. Dafür sind zusätzliche Symmetrieelemente notwendig, die eine Kombination aus beiden Typen bilden. Nimmt man zu den Symmetrieelementen der Punktsymmetrie noch die translationshaltigen Elemente *Schraubenachse* und *Gleitspiegelebene* sowie die Translationssymmetrie des Gitters hinzu, so erweitern sich die 32 Punktgruppen zu den 230 *Raumgruppen*, die die vollständige Symmetrie eines dreidimensionalen Gitters umfassen.

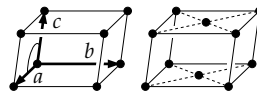
2.2 Beugung von Röntgenstrahlung

Experimentelle Hinweise auf weitere translationshaltige Symmetrieelemente, die den Kristallklassen noch fehlten, waren in den bis dahin zugänglichen Methoden nicht zu finden. Erst nach dem ersten Beugungsexperiment durch WALTER FRIEDRICH und PAUL KNIPPING unter MAX VON LAUE um 1912 (HAMMOND, 2001) konnten solche Symmetrieelemente untersucht werden. Im Beugungsbild zeigt sich ihre Anwesenheit durch das systematische Fehlen von Reflexen, sog. *Auslöschungsregeln*.

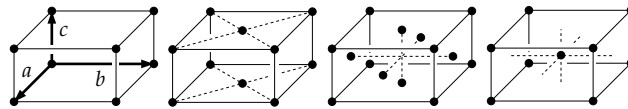
Triklin
(aP)



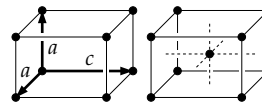
Monoklin
(mP, mC)



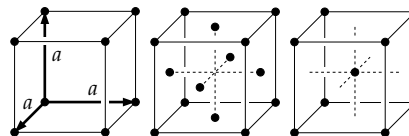
Orthorhombisch
(oP, oC, oF, oI)



Tetragonal
(tP, tI)



Kubisch
(cP, cF, cI)



Hexagonal
bzw. Trigonal
(hP, hR)

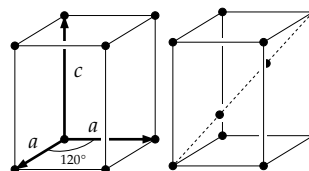


Abbildung 2.2: Die vierzehn BRAVAIS-Gitter. Es wurden nur solche Winkel eingezeichnet, die nicht orthogonal sind. Das trigonale System wird in der gleichen Basis wie das hexagonale beschrieben. Eine *rhomboedrische* Zelle, mit $\alpha = \beta = \gamma$, $a = b = c$, stellt kein eigenes BRAVAIS-Gitter dar, da sie in hexagonaler Aufstellung mit der Zentrierung hR dargestellt werden kann. (Vgl. MASSA, 2002.)

Die Grundvoraussetzung für Beugungsexperimente ist neben der definierten gegenseitigen Lage der Atome eine geeignete Strahlungsquelle, die kohärente Strahlung mit einer Wellenlänge bereit stellt, die den Abständen der Gitterpunkten nahe kommt. Dies sind für atomare Gitter etwa $1\text{--}2\text{ \AA}$.² In den üblichen Diffraktometern werden Röntgenröhren eingesetzt, die die intensive, spektral scharf eingegrenzte charakteristische Strahlung von angeregten Metallatomen nutzt. Die Wellenlängen entsprechen der Energie, die bei elektronischen K_{α_1} (K_{α_2}) Übergängen in Form elektromagnetischer Strahlung frei wird. Typische Wellenlängen sind hier 1.54051 \AA (1.54433 \AA) für Kupfer, 0.70926 \AA (0.71354 \AA) für Molybdän und 0.55936 \AA (0.56378 \AA) für Silber (MASSA, 2002; KRISCHNER, 1990). Der Unterschied zwischen K_{α_1} und K_{α_2} kommt durch die Energieaufspaltung in der L -Schale aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung zustande. Die Anteile der Strahlung an K_{α_2} können normalerweise nicht herausgefiltert werden und tragen mit einem Intensitätsverhältnis $I(K_{\alpha_2})/I(K_{\alpha_1}) \approx 1/2$ bei. Eine andere Quelle für Röntgenstrahlung ist ein Synchrotron, dessen Strahlung sich durch besonders hohe Intensität, eine wählbare Wellenlänge und hohen Polarisationsgrad auszeichnet. Eine Strahlung ganz anderer Art bieten Neutronen. Sie werden an Neutronenreaktoren und Spallationsquellen gewonnen, zeichnen sich durch besondere Eigenschaften aus und dienen deshalb v. a. für spezielle Anwendungen.

Zwischen Materie und Röntgenstrahlung gibt es unterschiedliche Wechselwirkungen. Die Polarisierbarkeit von Materie im Frequenzbereich der Röntgenstrahlung ist sehr gering. So variiert der Brechungsindex selbst in sehr dichten Substanzen nur um 1 ± 10^{-4} , für gewöhnliche Substanzen ist er ein bis zwei Größenordnungen niedriger (GIACOVAZZO, 1994b; KRISCHNER, 1990). Daher gibt es bspw. keine transmittiven Linsen für Röntgenstrahlen.

Auf mikroskopischer Ebene betrachtet können Photonen nur mit Elektronen wechselwirken, da diese eine elektrische Ladung und eine ausreichend kleine Masse besitzen. So gibt es drei Varianten der Wechselwirkung: (i) Das Röntgenquant wird ohne Energieverlust an einem Elektron gestreut (THOMSON-Streuung). (ii) Es verliert bei der Streuung an einem Elektron Energie (COMPTON-Streuung, Korpuskularcharakter des Photons). (iii) Das Photon wird absorbiert; dies kann beispielsweise durch den photoelektrischen Effekt geschehen. Zu besonders starker Absorption durch den photoelektrischen Effekt kommt es für Photonenenergien nahe sog. *Absorptionskanten*, die charakteristisch für das Absorbermaterial sind. Diese gehören zu Ionisierungsenergien von Elektronen innerer Schalen und können beispielsweise sehr vorteilhaft für Filter genutzt werden (MONACO, 1994).

THOMSON-Streuung ändert die Wellenlänge des Lichts nicht und die Streuung erfolgt kohärent, das heißt mit fester Phasendifferenz (π). Zusammen mit der Gitterstruktur der Materie sind damit die Bedingungen für Interferenz erfüllt. Da interferierende Röntgenstrahlung die Intensität auf Interferenzmaxima konzentriert, erscheint die in-

² $1\text{ \AA} = 100\text{ pm} = 10^{-10}\text{ m}$

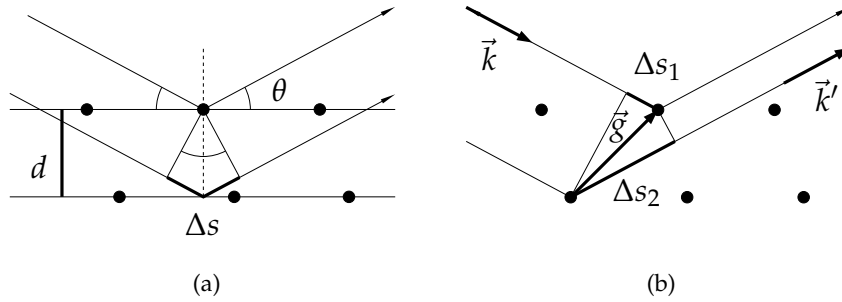


Abbildung 2.3: Zur Herleitung der BRAGG- (a) und LAUE-Gleichung (b). (Vgl. MASSA, 2002.)

kohärente COMPTON-Strahlung nur im Untergrund.

Die Beugungsbedingung

Die Bedingungen für konstruktive Interferenz aller Punkte eines dreidimensionalen Gitters können mit Hilfe von Abbildung 2.3 abgeleitet werden. Teilbild a folgt der Vorstellung, dass Röntgenstrahlung an Netzebenen des Kristalls reflektiert wird. Diese geht auf WILLIAM L. BRAGG zurück und dürfte auch den Begriff des „Reflexes“ (reflection) geprägt haben (HAMMOND, 2001). Wenn die kohärent einfallende Strahlung auch nach der Reflexion wieder in Phase sein soll, so gilt für den Gangunterschied $\Delta s = n\lambda$, mit $n \in \mathbb{N}$. Geometrisch leitet sich daraus die BRAGG-Gleichung ab (MASSA, 2002):

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta = n\lambda \quad (2.1)$$

Eine äquivalente Formulierung der Beugungsbedingung stellte VON LAUE auf, indem er den Gangunterschied zwischen Teilstrahlen betrachtete, die an konkreten Zentren gestreut wurde, wie in Abb. 2.3b skizziert.

$$\Delta s = \Delta s_2 - \Delta s_1, \quad (2.2)$$

$$n\lambda = \vec{g} \cdot \frac{\vec{k}'}{k} - \vec{g} \cdot \frac{\vec{k}}{k}, \quad (2.3)$$

$$n = \vec{g} \cdot (\vec{k}' - \vec{k}), \quad (2.4)$$

$$n = \vec{g} \cdot \vec{g}^*. \quad (2.5)$$

Der Gangunterschied Δs muss wieder ganzzahlige Vielfache der Wellenlänge λ betragen. Hier wurde eine vektorielle Schreibweise verwendet, wodurch sich drei Gleichungen für jeweils eine Dimension auf eine reduzieren lassen. In Gl. 2.3 wurde der Teilunterschied Δs_1 (Δs_2) durch eine Projektion von \vec{g} auf die Richtung $\frac{\vec{k}}{k}$ ($\frac{\vec{k}'}{k}$) ausgedrückt. Danach lässt sich der Betrag des Wellenzahlvektors kürzen, der sowohl für den einfallenden als auch den reflektierten Strahl $k = \frac{1}{\lambda}$ beträgt. Gleichung 2.4 stellt die LAUE-

Bedingung für die Beobachtung eines Reflexes bereits sehr kompakt dar: Das Skalarprodukt drückt die besondere gegenseitige Lage von Gitter (repräsentiert durch einen beliebigen Gittervektor \vec{g}) und der Beobachtungsrichtung des Reflexes (\vec{k}') aus.

Das reziproke Gitter

Die Einführung des *Streuvektors* \vec{g}^* in der LAUE-Formulierung (Gl. 2.5) führt schließlich direkt auf die Definition des reziproken Gitters. Da n nur Werte aus \mathbb{N} annimmt und auch die möglichen Gittervektoren \vec{g} diskret sind, ergeben sich auch für \vec{g}^* nur diskrete Werte eines Gitters. Dies kann man sich leicht ableiten, wenn man den Vektor \vec{g}^* zunächst in der Basis

$$\vec{a}^* = \frac{1}{V}(\vec{b} \times \vec{c}), \quad \vec{b}^* = \frac{1}{V}(\vec{c} \times \vec{a}), \quad \vec{c}^* = \frac{1}{V}(\vec{a} \times \vec{b}) \quad (2.6)$$

darstellt. Dabei steht $V = \vec{a}(\vec{b} \times \vec{c})$ für das Volumen der Einheitszelle, die von dem rechtshändigen System $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ aufgespannt wird. Die Einheit dieser speziellen Basis ist \AA^{-1} und passt damit formal zu Gl. 2.5. (Diese zur Basis $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ reziproke Basis ist auch in der Vektoralgebra gebräuchlich, s. BRONSTEIN *et al.*, 1995, affine Koordinaten.)

$$\vec{g}^* = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*, \quad (2.7)$$

$$\vec{g} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \quad u, v, w \in \mathbb{Z}. \quad (2.8)$$

Bei der Ausführung des Skalarprodukts beider Vektoren, wie es in der LAUE-Gleichung in Form Gl. 2.5 vorkommt, treten Skalarprodukte der Basisvektoren $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ (Gl. 2.8) mit den Kreuzprodukten $\vec{b} \times \vec{c}, \vec{c} \times \vec{a}, \vec{a} \times \vec{b}$ (Gl. 2.7) auf. Die gemischten Terme verschwinden, da das Skalarprodukt zueinander senkrechter Vektoren Null ergibt (bspw. $\vec{a}\vec{b}^* = 0$, da $\vec{a} \perp \vec{b}^*$).

$$\vec{g}\vec{g}^* = hu\vec{a}\vec{a}^* + kv\vec{b}\vec{b}^* + lw\vec{c}\vec{c}^* \quad (2.9)$$

$$= hu \frac{1}{V} \vec{a}(\vec{b} \times \vec{c}) + kv \frac{1}{V} \vec{b}(\vec{c} \times \vec{a}) + lw \frac{1}{V} \vec{c}(\vec{a} \times \vec{b}) \quad (2.10)$$

$$= hu + kv + lw. \quad (2.11)$$

Der berechnete Term muss ganzzahlig $n \in \mathbb{Z}$ sein (Gl. 2.5). Dies muss zugleich für alle Gittervektoren \vec{g} und damit alle ganzen Zahlen u, v, w gelten, da die Phasendifferenz zwischen allen Gitterpunkten bzw. allen Elementarzellen konstruktiv sein soll ($\Delta\phi = 2\pi n$). Dies lässt sich nur erfüllen, indem auch $h, k, l \in \mathbb{Z}$ ist. Damit spannt \vec{g}^* analog zu \vec{g} ein Gitter auf (Gl. 2.7 u. 2.8), das sog. *reziproke Gitter*. Jedem Gitterpunkt hkl ist genau ein Streuvektor \vec{g}^* und somit ein Beugungsmaximum zugeordnet.

Durch mathematische Umformungen kann gezeigt werden, dass die Formulierung der Beugungsbedingung nach BRAGG und LAUE äquivalent sind. Die reziproken Gitterpunkte hkl der LAUE-Gleichung entsprechen gerade den MILLER-Indizes der korrespondierenden Netzebene der BRAGG-Gleichung. Für ihre unabhängige Formulierung des Beugungsproblems, der zahlreiche Strukturlösungen folgten, erhielten beide 1914 den Nobelpreis für Physik (HAMMOND, 2001).

EWALD-Konstruktion

Zur geometrischen Interpretation der LAUE-Gleichung bietet sich die EWALD-Kugel an, eine Konstruktion im reziproken Raum (s. Abb. 2.4). Der Umstand, dass der Differenzvektor $\vec{k}' - \vec{k}$ gerade mit einem reziproken Gittervektor zusammenfallen muss, wird hier folgendermaßen dargestellt: Bildet man aus \vec{k} und \vec{k}' ein gleichschenkliges Dreieck, so liegt der Differenzvektor \vec{g}^* auf der Basislinie. Da der Wellenzahlvektor \vec{k}' im Gegensatz zum einfallenden \vec{k} zunächst nicht feststeht, muss seine Spitze nur auf einer Kugelfläche liegen. Um nun festzustellen, ob es bei einer bestimmten Orientierung des Kristalls (bzw. des reziproken Gitters) zu Beugung kommt, wird die Spitze von \vec{k} an den Ursprung des reziproken Gitters gelegt; bei erfüllter Beugungsbedingung schneidet ein weiterer reziproker Gitterpunkt die EWALD-Kugel. Dann ist \vec{g}^* ein Gittervektor und \vec{k}' gibt die Richtung des Reflexes an.

Diese Konstruktion eignet sich hervorragend zur Veranschaulichung der Freiheitsgrade in einem Beugungsexperiment. Sie macht deutlich, dass in einer Anordnung, wie sie Abb. 2.4 zeigt, ein überbestimmtes System in Bezug auf die Beugungsbedingung vorliegt. Außer in diskreten Fällen, kann die Bedingung nicht erfüllt werden. Beim Aufbau eines Experiments ist daher immer ein weiterer Freiheitsgrad notwendig: Dieser kann durch Rotation des Kristalls eingeführt werden. Eine Rotation um den Ursprung führt dazu, wie in der Abbildung angedeutet, dass immer wieder einzelne reziproke Gitterpunkte die Beugungsbedingung erfüllen und zu Reflexen führen. Dieses Verfahren wird bei der Einkristalldiffraktometrie angewandt. Eine andere Methode besteht darin, polykristalline Pulverproben zu bestrahlen. Hier liegen viele Einkristalle mit statistischer Orientierung vor, also quasi alle Rotationszustände zugleich. Jeder reziproke Gitterpunkt erweitert sich dadurch zu Kugeloberflächen, die Schnittmenge mit der EWALD-Kugel wird zu Kreisen und die gebeugten Reflexe liegen auf Kegelmantelflächen. Bei Pulvermessverfahren muss daher nur entlang einer Dimension der Beugungswinkel 2θ abgetastet werden (vgl. Abb. 2.5a). Bei LAUE-Aufnahmen wird ein Einkristall in fester Orientierung mit weißem Röntgenlicht bestrahlt, das ein Wellenlängenspektrum zwischen $\lambda_{\min} = 1/k_{\max}$ und $\lambda_{\max} = 1/k_{\min}$ abdeckt. Dadurch geht die Kugelfläche der EWALD-Kugel in ein Raum erfüllendes Gebilde über, das im Allgemeinen viele reziproke Gitterpunkte einschließt, denen Reflexe entsprechen (vgl. Abb. 2.5b). Bei einer BUERGER-Kamera ist es schließlich durch die geometrisch speziel-

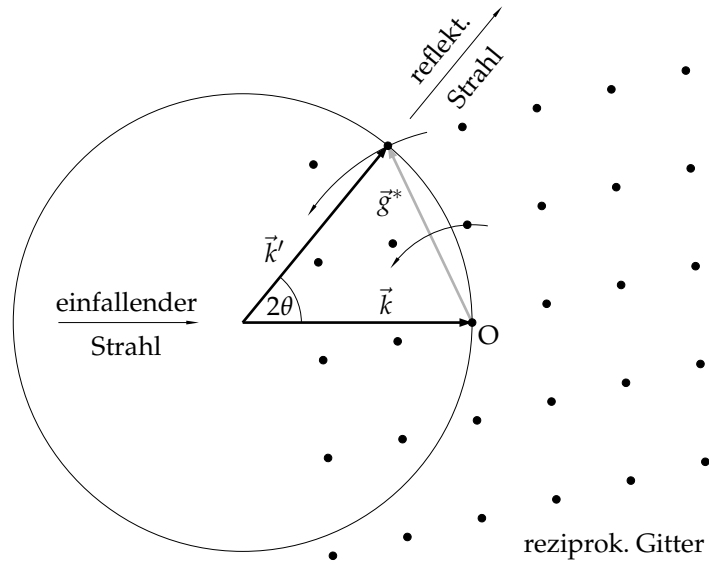


Abbildung 2.4: EWALD-Konstruktion.

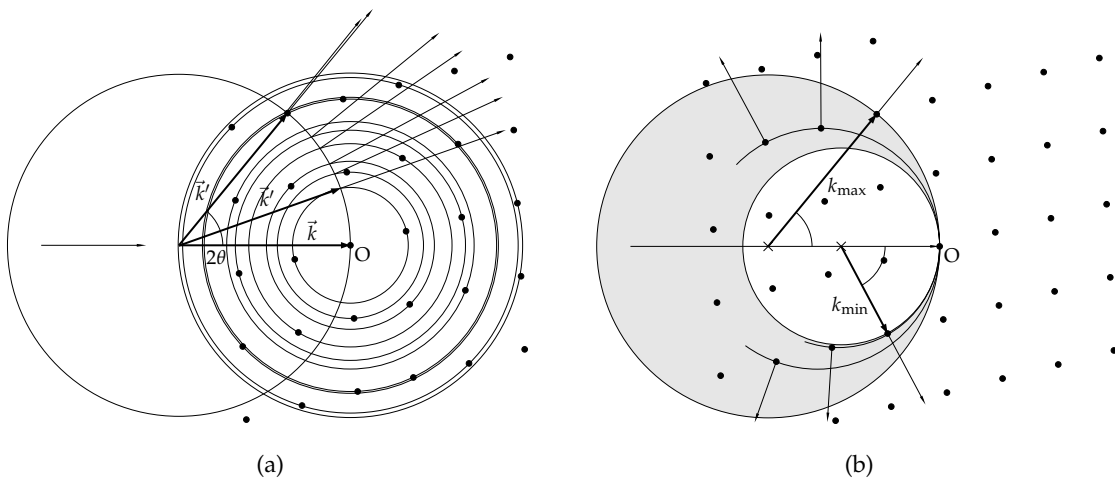


Abbildung 2.5: Weitere EWALD-Konstruktionen für Pulver- (a) und LAUE-Aufnahmen (b).

le Präzession von Detektor und Kristall sogar möglich, eine unverzerrte Abbildung des reziproken Gitters auf dem Detektor zu erzeugen (HAMMOND, 2001).

Der Beitrag zur Kristallographie von PAUL P. EWALD, „a physicist who never achieved the recognition that was his due“ (HAMMOND, 2001, Kap. 8.1), geht weit über die Konstruktion hinaus, für die er allgemein hin bekannt ist. In seiner Dissertation um 1912 leitete er bereits eine vollständige Theorie zur kohärenten Streuung von Wellen an dreidimensionalen Gittern her (s. EWALD, 1917). Seine Erkenntnisse beflügelten VON LAUE und über jenen indirekt auch W. H. und W. L. BRAGG zur Durchführung ihrer Experimente, für die sie 1914 gemeinsam mit dem NOBEL-Preis für Physik ausgezeichnet wurden. (HAMMOND, 2001)

Netzebenenabstand

Eine wichtige Größe, die vor allem zur Charakterisierung von Pulverdiffraktogrammen herangezogen wird, ist der Netzebenenabstand d_{hkl} einer Netzebenenschar (hkl). Er steht direkt mit dem Streuvektor \vec{g}^* in Zusammenhang. Wird die Beugung des Lichts von \vec{k} nach \vec{k}' als Reflexion aufgefasst, so erscheint sowohl beim Einfall wie beim Ausfall der gleiche Beugungswinkel θ zur Netzebene. Damit steht der Differenzvektor $\vec{g}^* = \vec{k}' - \vec{k}$ senkrecht zur Ebene. Dies zeigt ein Vergleich der beiden Modelle in Abb. 2.3, die denselben Reflex abbilden. Der Netzebenenabstand d_{hkl} lässt sich daher als Projektion des Gittervektors \vec{g} in Richtung des Streuvektors \vec{g}^* darstellen:

$$d_{hkl} = \vec{g} \cdot \frac{\vec{g}^*}{g^*} = n \cdot \frac{1}{g_{hkl}^*} = \frac{1}{g_{hkl}^*}, \quad (2.12)$$

wobei nach Gl. 2.5 n die Beugungsordnung angibt. Jede Netzebene hkl kann mit $\Delta s = n\lambda$ zu Reflexen unterschiedlicher Ordnung n beitragen. Nach Konvention wird allerdings $n \equiv 1$ festgelegt und höhere Beugungsordnungen durch eigene MILLER-Indizes berücksichtigt. Wenn beispielsweise der Reflex zweiter Ordnung zu hkl betrachtet wird, so gilt nach Gl. 2.1:

$$2d_{hkl}'' \cdot \sin \theta = 2\lambda, \quad (2.13)$$

$$2\left(\frac{d_{hkl}}{2}\right)' \cdot \sin \theta = \lambda. \quad (2.14)$$

Der einfach (bzw. doppelt) gestrichene Netzebenenabstand d markiert dabei den effektiven Abstand bezüglich einer Beugung erster Ordnung, $n = 1$ (bzw. zweiter Ordn., $n = 2$). Eine Darstellung mit Hilfe von g^* (Gl. 2.12) ermöglicht die Berechnung der neuen Indizes:

$$\left(\frac{d_{hkl}}{2}\right)' = \frac{1}{2g_{hkl}^*} = \frac{1}{g_{2h2k2l}^*} = d_{2h2k2l}' \quad (2.15)$$

Der Vektor \vec{g}_{2h2k2l}^* ist der Streuvektor zum Beugungsmaximum zweiter Ordnung von \vec{g}_{hkl}^* . Er besitzt die doppelte Länge, charakterisiert aber dieselbe Ausrichtung der Netzebenen. Analog kann jeder Reflex n -ter Ordnung an den Netzebenen (hkl) durch die MILLER-Indizes $nh\ nk\ nl$ ausgedrückt werden.

In Abbildung 2.1 (S. 9) kann dies noch einmal für die Netzebenenschar (120) nachvollzogen werden. Eine Beugung zweiter Ordnung, $\Delta s = 2\lambda$, würde für den halben Netzebenenabstand $d_{240} = d_{120}/2$ eine Beugung erster Ordnung bedeuten, $\Delta s = \lambda$.

Wenn in der BRAGG-Gleichung 2.1 $n \equiv 1$ gesetzt wird, besteht eine eindeutige Beziehung zwischen d und θ . Da bei Pulverdiffraktogrammen Reflexe nur in Abhängigkeit des Beugungswinkels θ aufgenommen werden können, wählt man hier oft eine Auftragung über d . Ein Reflex, der dann bspw. bei der Hälfte des d -Wertes eines Hauptreflexes beobachtet wird, ist gerade der zugehörige Reflex zweiter Ordnung.

Für rechtwinklige Kristallsysteme ergibt sich eine vereinfachte Form des Netzebenenabstands. Hier gilt nach Gl. 2.6:

$$\vec{a}^* = \frac{1}{a}\hat{a}, \quad \vec{b}^* = \frac{1}{b}\hat{b}, \quad \vec{c}^* = \frac{1}{c}\hat{c}, \quad (2.16)$$

wobei $\hat{a}, \hat{b}, \hat{c}$ die Einheitsvektoren der Basis repräsentieren. Somit folgt:

$$\vec{g}^* = \frac{h}{a}\hat{a} + \frac{k}{b}\hat{b} + \frac{l}{c}\hat{c}, \quad (2.17)$$

$$g^{*2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} = \frac{1}{d_{hkl}^2}. \quad (2.18)$$

Strukturfaktor

Wie bereits gezeigt, berechnet sich nach der LAUE-Gleichung 2.5 die Phasendifferenz zwischen zwei Streuzentren, die durch den Vektor \vec{r} voneinander getrennt sind, als

$$2\pi n = 2\pi \vec{r} \vec{g}^*. \quad (2.19)$$

Diese Phasendifferenz kann verwendet werden, um die Amplitude der in Richtung $\vec{k}' = \vec{g}^* + \vec{k}$ gestreuten elektromagnetischen Welle zu ermitteln.

$$F(\vec{g}^*) = \sum_j f_j \cdot e^{2\pi i \vec{r}_j \vec{g}^*}. \quad (2.20)$$

Dabei wird über die Beiträge verschiedener Streuzentren j summiert und die jeweilige Streukraft in Form des atomaren Streufaktors f_j einbezogen. Die Amplitude F kann beispielsweise für die Amplitude der elektrischen Feldstärke \vec{E} stehen, die bei der Streuung mit Elektronen wechselwirkt. Die einzelnen Streufaktoren werden üblicherweise

auf die Streukraft eines einzelnen Elektrons bezogen, $f_e \equiv 1$. Bisher wurden nur Gittervektoren $\vec{r} = \vec{g}$ berücksichtigt, für die keine Phasendifferenz entsteht, falls \vec{g}^* ein reziproker Gittervektor ist: $e^{2\pi i \vec{r} \cdot \vec{g}^*} = e^0 = 1$. Betrachtet man eine kontinuierliche Verteilung von Streuzentren, zum Beispiel die Elektronendichte $\rho(\vec{r})$, so gilt

$$F(\vec{r}^*) = \int_V \rho(\vec{r}) \cdot e^{2\pi i \vec{r} \cdot \vec{r}^*} d\vec{r}, \quad (2.21)$$

$$\rho(\vec{r}) = \int_{V^*} F(\vec{r}^*) \cdot e^{-2\pi i \vec{r} \cdot \vec{r}^*} d\vec{r}^*. \quad (2.22)$$

Die erste Gleichung ist die FOURIER-Transformation der Ladungsdichte. Die zweite Gleichung zeigt die damit mögliche elegante Rekonstruktion der Elektronendichte als Rücktransformation oder FOURIER-Synthese. (GIACOVAZZO, 1994b)

Da bei der Bildung des Gesamtstreufaktors $F(\vec{r}^*)$ die komplette Kristallstruktur berücksichtigt werden muss, wird dieser auch *Strukturfaktor* genannt. Die elektronischen Streuzentren sind fast punktförmig an den Atompositionen angeordnet. Dadurch kann das Integral in eine diskrete Summe über alle Atompositionen überführt werden. Dabei sind die einzelnen atomaren Streufaktoren nach Atomsorte zu unterscheiden. Wie gezeigt werden konnte, bedingt die Translationssymmetrie von $\rho(\vec{r})$, dass nur diskrete Streuvektoren $\vec{r}^* = \vec{g}^* = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$, mit $h, k, l \in \mathbb{Z}$, Beugungsmaxima hervorrufen. Es kann daher nach Gl. 2.11 $\vec{r}_j \vec{g}^*$ durch $hx_j + ky_j + lz_j$ ersetzt werden unter Verwendung der sog. *Relativkoordinaten* x_j, y_j, z_j mit $\vec{r}_j = x_j\vec{a} + y_j\vec{b} + z_j\vec{c}$.

Das Kristallgitter ist in der Art aufgebaut, dass jedes Atom j einer *Basis* von Atomen sein eigenes BRAVAIS-Gitter bildet, wie es dem Kristall entspricht. Ist die Beugungsbedingung erfüllt, sind alle Beiträge der Atome eines dieser Gitter in Phase, so dass sich der Streufaktor des Gitters als Zf_j mit Z der Anzahl der Gitterpunkte ergibt. Die Phase aller Teilgitter untereinander hängt von deren gegenseitiger Lage ab, also von der gegenseitigen Lage der Atome in der Basis. Es genügt daher, über die N Atome der Basis zu summieren, für die sich der Strukturfaktor wie folgt formulieren lässt:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \cdot e^{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)}. \quad (2.23)$$

Für den gesamten Strukturfaktor kann noch mit der Zahl der Gitterpunkte Z multipliziert werden. Da diese jedoch nicht strukturspezifisch ist, sondern von der Größe des einzelnen Kristalls abhängt (bzw. vom Kohärenzvolumen, vgl. Kap. 3.2.2, S. 67), wird konventionell auf den Streubeitrag einer Zelle normiert.

In analoger Weise lässt sich die Summe noch auf Symmetrioperationen ausdehnen, die in Form zusätzlicher Translationen – zur Erzeugung von zentrierten BRAVAIS-Gittern – oder in Form weiterer Symmetrioperationen der Raumgruppe auftreten kön-

nen. Der Strukturfaktor könnte dann folgende Gestalt haben (GIACOVAZZO, 1994a):

$$F(\vec{g}^*) = \sum_{j=1}^N n_j f_j \cdot \sum_{s=1}^M e^{2\pi i \vec{g}^* (\mathbf{R}_s \vec{r}_j + \vec{t}_s)}. \quad (2.24)$$

Dabei ist s der Laufindex der einzelnen Symmetrioperationen, zu denen orthonormale Transformationen (\mathbf{R}_s), wie Drehungen oder Spiegelungen, Translationen (\vec{t}_s), wie Zentrierungen, oder Kombinationen (\mathbf{R}_s, \vec{t}_s), wie Gleitspiegelebenen oder Schraubenachsen, gehören. Die N symmetrieunabhängigen Atome, über die nach j noch summiert werden muss, ist dann nur noch die sog. *asymmetrische Einheit*. Auch die Identität selbst, durch die die asymmetrische Einheit erzeugt wird, ist immer Symmetrieelement jeder Raumgruppe ($\mathbf{R}_1 = \mathbb{1}, \vec{t}_1 = 0$). Sitzen Atome auf speziellen Lagen bezüglich eines oder mehrerer Symmetrieelemente, so werden sie durch diese vervielfacht. Um dies zu korrigieren, dient ein *Besetzungsfaktor* $n_j \leq 1$, der die Vervielfachung von Atomen durch Symmetrie kompensiert.³ Ein Atom, das auf einer Spiegelebene liegt, wird durch die Symmetrioperation beispielsweise verdoppelt; entsprechend ist $n_j = \frac{1}{2}$. Die speziellen Lagen einer Raumgruppe werden deren WYCKOFF-Positionen genannt. Man kann mit obiger Gleichung nachweisen, dass die Elemente der Punktsymmetrie \mathbf{R}_s auch Symmetrieelemente des Beugungsbildes sind. (GIACOVAZZO, 1994c)

Eine wichtige Eigenschaft des Strukturfaktors ist das FRIEDEL'sche Gesetz. Es besagt, dass sich der Betrag des Strukturfaktor mit Vorzeichenwechsel in hkl nicht ändert:

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)} = |F_{hkl}| e^{i\phi_{hkl}}, \quad (2.25a)$$

$$F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} = \sum_j f_j e^{2\pi i (-hx_j - ky_j - lz_j)} = |F_{hkl}| e^{-i\phi_{hkl}}. \quad (2.25b)$$

Anders formuliert sind F_{hkl} und $F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$ zueinander komplex konjugiert. Es gilt daher immer $I_{hkl} = I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$. Das Beugungsbild weist also nicht nur die Symmetrieelemente der Punktgruppe des Kristalls auf, sondern beinhaltet immer noch ein Inversionszentrum, sofern noch nicht vorhanden. Die Symmetrie des Beugungsbildes wird auch die LAUE-Symmetrie genannt. Die LAUE-Klasse einer Kristallklasse erhält man durch Hinzufügen der Inversionssymmetrie.

Atomformfaktor und ADPs

Der *Atomformfaktor* f_j entspricht bei sehr kleinen Streuwinkeln der Elektronenzahl. Zu größeren Streuwinkeln nimmt er jedoch ab. Aufgrund der Ausdehnung der Elektro-

³ Die meisten Symmetrieelemente führen zu einer Vervielfachung oder *Multiplizität* von 2 (Spiegelebenen, zweizählige Achsen). Einige Elementen sind mit höheren Multiplizitäten verbunden (dreizählige, sechszählige Achsen). Der korrigierende Besetzungsfaktor n_j ergibt sich aus dem Kehrwert der Gesamtmultiplizität – dem Produkt der einzelnen Multiplizitäten.

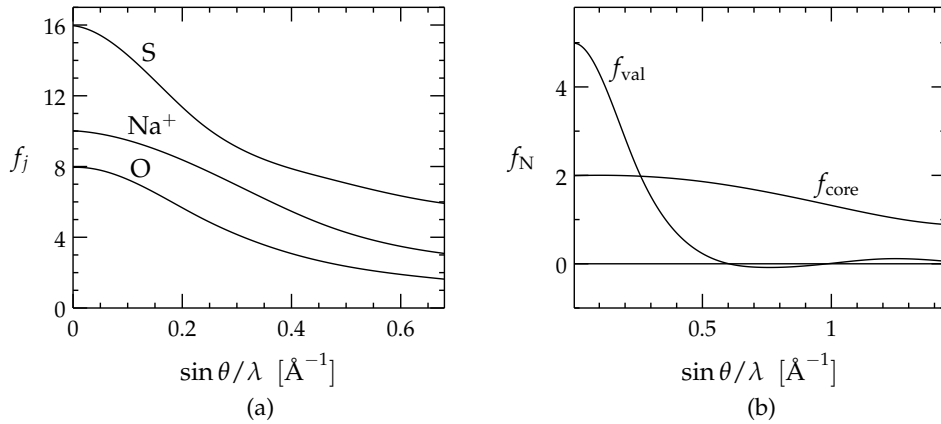


Abbildung 2.6: Verlauf des Atomformfaktors verschiedener Elemente (a) bzw. für Valenz- und Core-Elektronen bei Stickstoff (b). (Berechnet durch SLATER-Orbitale über HARTREE-FOCK-Methoden.) (GIACOVAZZO, 1994b)

nenhülle wird ein Photon mit größter Wahrscheinlichkeit nicht unmittelbar am Kernort, sondern nur in seiner näheren Umgebung gestreut. Dadurch kommt es zu zusätzlichen statistischen Gangunterschieden, die die optimale Interferenz schwächen. Diese Gangunterschiede steigen mit $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ an, so dass f_j mit $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ abnimmt. Abbildung 2.6 zeigt einige Beispiele. Je stärker die Elektronenhülle ausgedehnt ist, desto größer wird der Effekt. Dies verdeutlicht besonders Abb. 2.6b, wo für Stickstoff die Streubeiträge von Valenzelektronen (f_{val}) und kernnahen Elektronen (f_{core}) einzeln dargestellt sind. Atome höherer Ordnungszahl weisen viele Elektronen in inneren Schalen auf, die nah am Kern lokalisiert sind, während Elemente der ersten und zweiten Gruppe hauptsächlich stärker delokalisierte Valenzelektronen besitzen. Dadurch fällt die Reflexintensität bei organischen Kristallen deutlich schneller ab, als wenn schwere Atome beteiligt sind. (Dieser Trend ist bereits für Elemente bis Natrium erkennbar, Abb. 2.6a.) Im Gegensatz zu Röntgenstrahlen werden Neutronen direkt am punktförmigen Kern gestreut. Dadurch sind nukleare Streufaktoren für Neutronen vom Winkel gänzlich unabhängig.

Ein ähnlicher Effekt, der statistische Gangunterschiede erzeugt und damit eine Intensitätsschwächung mit $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ nach sich zieht, ist die thermische Bewegung der Atome. Diese kann näherungsweise als harmonische Schwingung beschrieben werden und lässt sich formal als

$$f' = f \cdot e^{-B \cdot \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} \quad (2.26)$$

in den Atomformfaktor einbinden. Der korrigierende Exponentialterm dieser isotropen

Beschreibung ist der sog. DEBYE-WALLER-Faktor. In der erweiterten Form

$$f' = f \cdot e^{-2\pi^2 (U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{12}hka^*b^*)} \quad (2.27)$$

ermöglicht der Temperaturfaktor mit den Parametern U_{ij} eine anisotrope Beschreibung der Schwingung; sie definieren ein Schwingungsellipsoid. Da gebundene Atome in Richtung der Bindungsachse stärker fixiert sind, ist diese Beschreibung im Allgemeinen angemessener. Eine statistische, das heißt nicht periodische, Verteilung von *statischen Atomauslenkungen* hat auf den Atomformfaktor denselben Effekt wie thermische Schwingungen. Sie können durch die eingeführten Parameter ebenso beschrieben werden. Deshalb werden die Temperaturfaktoren heute besser *atomic displacement parameters* (ADPs) genannt.

Auslöschungsregeln

Durch die Interferenz der Atombeiträge in der Zelle kann es, je nach gegenseitiger Position bzw. Phasenlage der Atome, zur Verstärkung oder zur Schwächung von Reflexen kommen. Es sind in einigen Sonderfällen sogar totale Auslöschungen von Reflexen möglich. Damit es zur vollständigen Auslöschung eines Reflexes kommen kann, müssen Atome mit derselben Amplitude f_j , das heißt von derselben Atomsorte, in Gegenphase beugen. Dies kann beispielsweise bei zentrierten BRAVAIS-Gittern geschehen. Diese Gitter enthalten zwei bis vier Gitterpunkte pro Einheitszelle. So besitzt bereits die Elementarzelle selbst Translationssymmetrie durch je ein Basisfragment pro Gitterpunkt. Das folgende Beispiel demonstriert die Wirkung einer Innenzentrierung auf den Strukturfaktor, mit den Gitterpunkten $(0, 0, 0)$ und $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ in der Elementarzelle.

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^n f_j \cdot e^{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)} + f_j \cdot e^{2\pi i [h(x_j + \frac{1}{2}) + k(y_j + \frac{1}{2}) + l(z_j + \frac{1}{2})]} \quad (2.28)$$

$$= \sum_{j=1}^n f_j \cdot e^{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)} + f_j \cdot e^{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)} e^{2\pi i (\frac{h}{2} + \frac{k}{2} + \frac{l}{2})} \quad (2.29)$$

$$= \sum_{j=1}^n \left(1 + e^{\pi i (h+k+l)}\right) f_j \cdot e^{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (2.30)$$

$$= \begin{cases} \sum_{j=1}^n 2f_j \cdot e^{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)} & \text{für } h+k+l \text{ gerade,} \\ 0 & \text{für } h+k+l \text{ ungerade.} \end{cases} \quad (2.31)$$

Es zeigt sich also, dass in einem innenzentrierten BRAVAIS-Gitter alle Reflexe hkl mit ungerader Summe $h+k+l$ systematisch ausgelöscht sind. Ausschlaggebend für die Auslöschung ist das Translationselement $\vec{t}_I = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

Andere translationshaltige Elemente wie Gleitspiegelebenen und Schraubenachsen führen ebenfalls zu charakteristischen Auslöschungsregeln. Gleitspiegelebenen sind eine Kombination aus Spiegelebene und Translation um eine halbe Zelllänge parallel zur Ebene. Die Richtung der Translation wird im Symmetriesymbol angezeigt: Das Symbol c in der monoklinen Raumgruppe Pc bedeutet beispielsweise eine Gleitspiegelebene mit Reflexionsebene senkrecht zu \vec{b} , der ausgezeichneten monoklinen Richtung, und mit Gleitkomponente $\frac{1}{2}\vec{c}$. Eine Schraubenachse Z_n ist eine Kombination aus einer Z -zähligen Achse mit einer Translation in Achsenrichtung um $\frac{n}{Z}$ der Zelllänge. Das monokline Raumgruppensymbol $P2_1$ beinhaltet bspw. eine zweizählige Schraubenachse in Richtung \vec{b} . Sie steht für eine Rotation von 180° um \vec{b} mit anschließender Translation um $\frac{1}{2}\vec{b}$.

Da bei Gleitebene und Schraubenachse die Translation in einem Teil der Raumrichtungen durch die zusätzliche Spiegelung bzw. Rotation gebrochen wird, erzeugen sie nur Auslöschungen, die auf einen Teilraum des reziproken Gitters beschränkt sind. So erzeugen Zentrierungen *integrale* Auslöschungen im gesamten reziproken Raum, Gleitspiegelebenen *zonale* Auslöschungen, beschränkt auf Netzebenen, und Schraubenachsen *serielle* Auslöschungen, beschränkt auf Netzlinien. Eine Aufstellung aller möglichen translationshaltigen Symmetrieelemente und der hervorgerufenen Auslöschungen gibt Tabelle 2.2.

Beugungsphänomene

Da sich die beobachteten Beugungserscheinungen vom reziproken Raum und der Interferenz ableiten, ist ein intuitives Verständnis von bestimmten Phänomenen oft nicht möglich. Einige solcher Phänomene und ihre Ursachen sollen hier kurz erläutert werden.

1. Grundsätzlich gilt, dass große *Beugungswinkel* θ zu großen MILLER-Indizes hkl und kleinen Netzebenenabständen d gehören. Auch wenn der Detektor eines Diffraktometers an jede Winkelposition gefahren werden kann, so bleibt die Auflösung von Netzebenenabständen beschränkt durch die Bedingung $2d_{\min} = \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)_{\max}^{-1}$, in die auch die Wellenlänge λ eingeht. Als Merkmal für die Auflösung eines Beugungsexperiments wird daher in der Kristallographie oft $\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)_{\max}$ verwendet.
2. Besitzt das *reale Gitter* rechte Winkel, so bleiben diese auch im *reziproken Gitter* erhalten. Ausgeprägte Längenverhältnisse von Achsen im realen Gitter vertauschen sich im reziproken Gitter. Das Kristallsystem des realen Gitters ist auch im reziproken Gitter anzutreffen. Zentrierungen verdichten die Gitterpunkte im realen Gitter und dünnen sie im reziproken aus (Auslöschungen). Analog halbiert

Dimension	Symm.-Element	Reflexbed.	Reflexklasse
integral	P	—	
	I	$h + k + l = 2n$	
	A	$k + l = 2n$	hkl
	B	$h + l = 2n$	
	C	$h + k = 2n$	
	R	$-h + k + l = 3n$	
zonal	$b \perp \vec{a}$	$k = 2n$	
	$c \perp \vec{a}$	$l = 2n$	
	$n \perp \vec{a}$	$k + l = 2n$	$0kl$
	$d \perp \vec{a}$	$k + l = 4n$	
	$a \perp \vec{b}$	$h = 2n$	
	$c \perp \vec{b}$	$l = 2n$	
	$n \perp \vec{b}$	$h + l = 2n$	$h0l$
	$d \perp \vec{b}$	$h + l = 4n$	
	$a \perp \vec{c}$	$h = 2n$	
	$b \perp \vec{c}$	$k = 2n$	
	$n \perp \vec{c}$	$h + k = 2n$	$hk0$
	$d \perp \vec{c}$	$h + k = 4n$	
	$2_1, 4_2 \parallel \vec{a}$	$h = 2n$	$h00$
	$4_1, 4_3 \parallel \vec{a}$	$h = 4n$	
	$2_1, 4_2 \parallel \vec{b}$	$k = 2n$	$0k0$
	$4_1, 4_3 \parallel \vec{b}$	$k = 4n$	
seriell	$2_1, 4_2, 6_3 \parallel \vec{c}$	$l = 2n$	
	$3_1, 3_2, 6_2, 6_4 \parallel \vec{c}$	$l = 3n$	
	$4_1, 4_3 \parallel \vec{c}$	$l = 4n$	$00l$
	$6_1, 6_5 \parallel \vec{c}$	$l = 6n$	
	$2_1 \parallel [110]$	$h = 2n$	$hh0$

Tabelle 2.2: Reflexbedingungen bei translationshaltigen Symmetrieelementen. Alle anderen Reflexe der genannten Reflexklassen sind ausgelöscht. F ist nicht extra aufgeführt, da sich die Reflexbedingungen aus Kombination von A , B und C ergeben. Für R wurde die obverse Aufstellung beschrieben. Die Symbole für Gleitspiegelebenen zeigen deren Gleitrichtung an, die Ebenenausrichtung ist explizit ergänzt. (GIACOVAZZO, 1994b; MASSA, 2002)

sich die reziproke Zelle, wenn sich die reale Zelle zum Beispiel bei einem Phasenübergang verdoppelt.

3. Die *Reflexpositionen* bei einem Experiment hängen mit der Metrik der Elementarzelle zusammen, mit ihrer Translationssymmetrie: Kristallsystem und BRAVAIS-Gitter. Die *Reflexintensitäten* werden durch die Position der Atome innerhalb der asymmetrischen Einheit bestimmt.
4. Auch die *Anzahl der Streuzentren* kann sich im Reflex bemerkbar machen. Wie aus einfachen Beugungsversuchen an optischen Gittern bekannt ist, werden durch mehrere Streuzentren Nebenmaxima generiert. Deren Intensität nimmt jedoch im Vergleich zu den Hauptmaxima mit zunehmender Zahl an Streuzentren schnell ab. Bei einem typischen Einkristall treten etwa 10^{15} Gitterpunkte auf (Würfel mit Kantenlänge $100\text{ }\mu\text{m}$, Gitterkonstante $a = 10\text{ }\text{\AA}$). Damit werden extrem scharfe Beugungsmaxima beobachtet, während der Zwischenraum leer bleibt. Dies ist auch der Grund dafür, warum die Interferenzbedingung nur auf Beugungsmaxima, nicht auf Minima hin untersucht wird. Bei Pulverproben können deutlich kleinere Kristallite vorliegen: Fällt der Durchmesser unter etwa $0.5\text{ }\mu\text{m}$, so werden Reflexverbreiterungen beobachtet. Nach dem SCHERRER-Prinzip (LIPSON und WOOLFSON, 1952) kann über die Halbwertsbreite die Kristallgröße abgeschätzt werden.⁴ (KRISCHNER, 1990, Kap. 3.6)
5. Schließlich verursacht eine sehr *anisotrope Translationssymmetrie* auch anisotrope reziproke „Gitterpunkte“. Wie erläutert führt eine drastisch reduzierte Dimensionierung des Kristalls zu verbreiterten reziproken Gitterpunkten. Geschieht dies nur in einer Dimension, betrachten wir beispielsweise eine einzelne beugende Netzebene, so dehnen sich die Gitterpunkte im Reziproken zu Stäben aus. Dieser und einige weitere interessante Fälle sind in Abb. 2.7 skizziert.

2.3 Kristallstrukturbestimmung

Ziel der Röntgenbeugungsstudie eines Kristalls ist in der Regel seine Strukturbestimmung. Die Winkelpositionen der detektierten Reflexe sind über die LAUE-Gleichung direkt mit dem reziproken Gitter verbunden. Eine einfache Transformation ermöglicht die Überführung in das reale Gitter. Werden zusätzlich noch die systematischen Auslöschungen nach Tab. 2.2 ausgewertet, so kann man bereits das BRAVAIS-Gitter mit den Zellparametern a, b, c und α, β, γ ableiten. Ferner kann die LAUE-Symmetrie der Intensitätsverteilung bestimmt werden. So lässt sich die Zahl der möglichen Punktgruppen

⁴ Neben der Kristallgröße gibt es noch eine Reihe anderer Größen, die die Reflexprofile beeinflussen, wie die Linienbreite der Wellenlänge, die Divergenz des Strahls, die Verspannung der Probe, eine schlechte Kristallinität der Probe, usw. Das resultierende Profil ergibt sich als Faltung aus den entsprechenden Einzelprofilen. Besonders scharfe Profilbeiträge wirken sich dabei nicht aus.

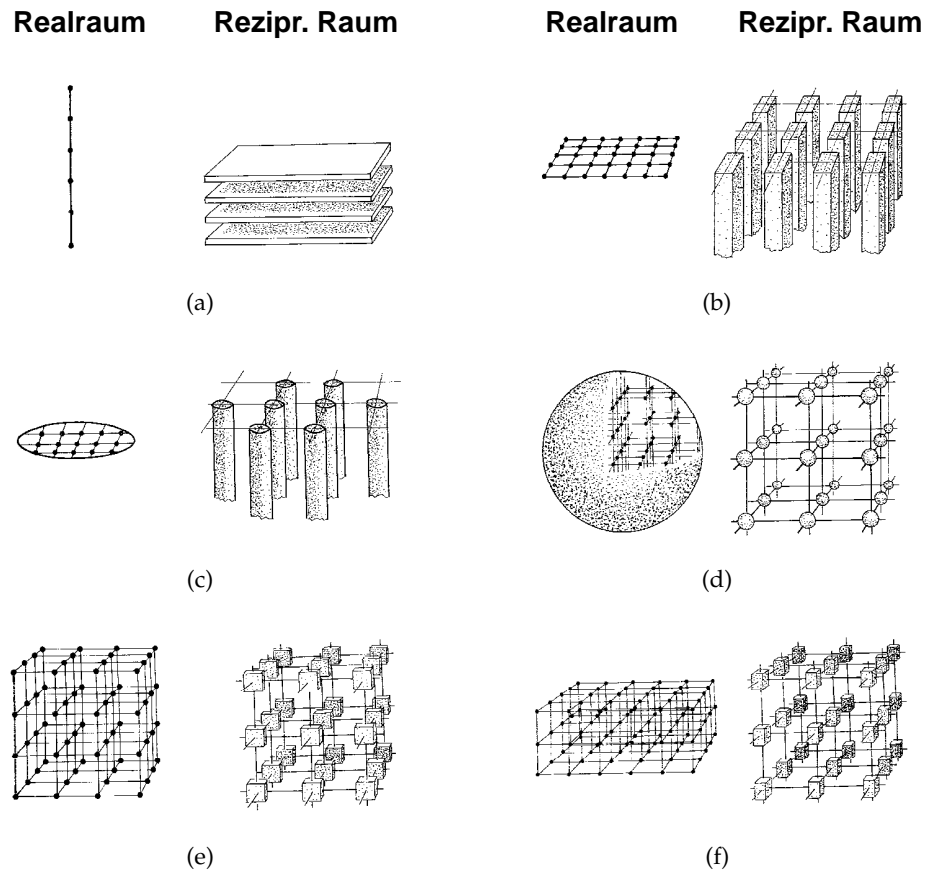


Abbildung 2.7: Korrespondenz zwischen realem und reziprokem Gitter (KITAIGORODSKII, 1951, nach GIACOVAZZO, 1994b). Insbesondere für Systeme niederdimensionaler Periodizität ist diese Abhängigkeit interessant (vgl. keramisches MTO, Kap. 5.3.1).

reduzieren (vgl. Tab. 2.1) und oft schon auf die korrekte Raumgruppe schließen. Bereits 58 Raumgruppen können so eindeutig identifiziert werden (GIACOVAZZO, 1994b).

2.3.1 Methoden der Strukturlösung

Um die atomare Verteilung innerhalb der Zelle zu bestimmen, müssen die relativen Intensitäten der unabhängigen Reflexe analysiert werden. Die FOURIER-Synthese (vgl. Gl. 2.22) bietet hierfür aber nur einen eingeschränkten Nutzen:

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl} \cdot e^{-2\pi i (hx + ky + lz)}. \quad (2.32)$$

Im Experiment ist nur die Intensität $I_{hkl} = |F_{hkl}|^2$ zugänglich, die keinen Rückschluss auf die Phase des komplexen Streufaktors F_{hkl} zulässt. Für dieses fundamentale *Phasenproblem* gibt es keine direkte Lösung. Über ausgereifte statistische Methoden, wie die PATTERSON-Synthese oder die direkten Methoden, ist es jedoch möglich, gute „Startstrukturen“ zu erraten, die einen Großteil der Atomlagen gut annähern. Von einem aktuellen Modell ausgehend kann eine FOURIER-Transformation (Gl. 2.23) durchgeführt werden, wobei den beobachteten Intensitäten näherungsweise die Phasen der Streufaktoren des Modells zugewiesen werden:

$$F_{c,hkl} = \sum_j f_j \cdot e^{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)} = |F_{c,hkl}| \cdot e^{i\phi_{c,hkl}}, \quad (2.33)$$

$$F_{o,hkl} = \sqrt{I_{o,hkl}} \cdot e^{i\phi_{c,hkl}}, \quad (2.34)$$

$$\rho_{\text{diff}}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} (F_{o,hkl} - F_{c,hkl}) \cdot e^{-2\pi i (hx + ky + lz)}. \quad (2.35)$$

Die beobachteten und berechneten Strukturfaktoren sind dabei F_o (*observed*) und F_c (*calculated*). Da die FOURIER-Transformation eine lineare Funktion ist, können die fehlenden Beiträge zum Streufaktor $F_o - F_c$ auch in die fehlende Elektronendichte ρ_{diff} transformiert werden. Die Maxima, die hier auftauchen, können den vakanten Atomen zugeordnet werden, wobei über das integrale Gewicht (die Elektronenzahl) auf die Atomsorte geschlossen werden kann. Diese Methode zur Komplettierung eines Strukturmodells wird *Differenz-Fourier-Synthese* genannt. (VITERBO, 1994)

Bei der Strukturverfeinerung werden des Weiteren Variationsmethoden angewandt, die alle Parameter des Strukturmodells auf Minimierung der quadratischen Abweichungen bezüglich $|F|$ hin optimieren (*least-squares-Verfahren*). Wenn die einzelnen symmetrieunabhängigen Streufaktoren F tatsächlich unabhängige Observablen sind, so minimiert nach GAUSS der beste Satz an Parametern die Funktion $S = \sum (I_o - I_c)$. Oft werden die Intensitäten nach ihrer Qualität gewichtet, die mit höherem Beugungswinkel tendenziell sinkt: $S_w = \sum w(I_o - I_c)$, mit einem Gewichtungsschema w , welches als Funktion von 2θ monoton fällt.

Die Qualität des finalen Strukturmodells kann anhand verschiedener *Zuverlässigkeitsfaktoren* (*reliability factors*) gemessen werden:

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} ||F_o| - |F_c||}{\sum_{hkl} |F_o|}, \quad R_{w1} = \frac{\sum_{hkl} w ||F_o| - |F_c||}{\sum_{hkl} w |F_o|}, \quad (2.36a)$$

$$R_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} (I_o - I_c)^2}{\sum_{hkl} I_o^2}}, \quad R_{w2} = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w (I_o - I_c)^2}{\sum_{hkl} w I_o^2}}, \quad (2.36b)$$

$$G = \frac{\sum_{hkl} (I_o - I_c)}{n - m}, \quad G_w = \frac{\sum_{hkl} w (I_o - I_c)}{n - m}. \quad (2.36c)$$

Typische Werte einer guten Strukturverfeinerung sind $R_1 \leq 0.05$ oder $R_{w2} \leq 0.15$ (MASSA, 2002). Die *Güte* der Verfeinerung (*goodness of fit*) bezieht die Anzahl der Observablen n und die der Parameter m mit ein. Sie beschreibt das Verhältnis aus der minimierten Funktion S und deren Erwartungswert, $G = \frac{S}{\langle S \rangle}$, und sollte daher um den Wert 1 liegen (GIACOVAZZO, 1994a; VITERBO, 1994).⁵ Bei der Angabe von R -Werten wird oft nur auf Daten mit einem Verhältnis $I_o/\sigma > 4$ Bezug genommen; durch diese Einschränkung des Datensatzes werden etwas geringere R -Werte erzeugt, was beachtet werden muss, wenn R -Werte unterschiedlicher Verfeinerungen verglichen werden sollen.

Aufgrund der Eigenschaften der FOURIER-Transformation beinhaltet das intensitätsgewichtete reziproke Gitter, das dem Beugungsbild entspricht, nicht nur dieselben Informationen wie das reale Gitter, sondern auch dieselbe „Informationsdichte“. Große Zellen mit vielen streuenden Atomen führen zu dicht liegenden Reflexen. Hoch symmetrische Kristalle, deren atomare Freiheitsgrade gering sind, führen auch nur zu wenigen symmetrieunabhängigen Reflexen. Somit bleibt das Verhältnis zwischen n und m ausgeglichen. Für Beugungsexperimente ergeben sich dadurch empirische Grenzwerte, die einen guten Datensatz charakterisieren: Für eine Standardstrukturlösung bedarf es eines Datensatzes mit möglichst vollständigen Reflexen bis zu einer Auflösung von $(\frac{\sin \theta}{\lambda})_{\max} \geq 0.8 [\text{\AA}^{-1}]$, hochauflösende Röntgendaten sollten bis $(\frac{\sin \theta}{\lambda})_{\max} \geq 1.0 [\text{\AA}^{-1}]$ reichen. Dabei kann der Messaufwand jedoch mit der Raumgruppe des Kristalls stark variieren. Für einen vollständigen Datensatz in einer Raumgruppe mit vier Symmetrieelementen (Multiplizität jeweils 2) reduzieren sich die unabhängigen Reflexe auf $\frac{1}{16} = 2^{-4}$ des reziproken Raums, während in der Raumgruppe $P1$ der komplette reziproke Raum vermessen werden muss.⁶

⁵ Gebräuchliche kristallographische R -Werte unterscheiden sich bisweilen in ihrer Definition! Es sind auch Verfeinerungen gegen $|F|$ anstelle von $|F|^2$ möglich. Zu beachten ist auch, dass in Dokumentationen oft etwas nachlässig F^2 statt der korrekten Form $|F|^2 = I$ verwendet wird ($F \in \mathbb{C}$).

⁶ ohne Berücksichtigung des FRIEDEL'schen Gesetzes.

2.3.2 Korrekturen der Datenreduktion

Um aus den gemessenen Rohdaten eines Experiments die symmetrieunabhängigen Intensitäten zu gewinnen, die für die Strukturlösung geeignet sind, müssen noch einige Korrekturen berücksichtigt werden, die u. a. die Geometrie des Kristalls und des experimentellen Aufbaus berücksichtigen. Diese Datenaufbereitung wird *Datenreduktion* genannt. Nach Bestimmung der Raumgruppe werden final noch die Intensitäten gemittelt, die symmetriebedingt gleiche Werte haben sollten. Dadurch ergibt sich bereits an dieser Stelle ein Qualitätskriterium für die Konsistenz des Datensatzes: Der *interne R-Wert* oder *R-Wert der Mittelung*, der die Übereinstimmung symmetrieäquivalenter Reflexe bemisst (MONACO, 1994).

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum_{hkl} \sum_s \langle I_{hkl} \rangle - I_{s,hkl}}{\sum_{hkl} \sum_s I_{s,hkl}} . \quad (2.37)$$

Hier werden die Abweichungen der symmetrieäquivalenten Reflexe $I_{s,hkl}$ von ihrem Mittelwert $\langle I_{hkl} \rangle$ addiert. Gute Datensätze sollten etwa Werte $R_{\text{int}} \leq 0.05$ aufweisen (für $\frac{\sin \theta}{\lambda} \leq 0.8$), wobei die Werte zu größeren Beugungswinkel unweigerlich anwachsen. Dies ist durch die abnehmende Reflexintensität und den damit verbundenen Abfall des Intensität/Rausch-Verhältnisses bedingt.

Die Korrekturen im Überblick:⁷

LORENTZ-Korrektur (☑): Aufgrund der Messgeometrie durchläuft nicht jeder Reflex die EWALD-Kugeloberfläche unter gleichem Schnittwinkel. Aufgrund der nicht zu vernachlässigenden Ausdehnung des Reflexes ergibt sich dadurch eine unterschiedliche Verweildauer in Beugungsposition. Die Intensität von Reflexen, die länger brauchen, um die EWALD-Kugelfläche zu durchlaufen, wird ansteigen. Gemäß Abbildung 2.8a kann die Geschwindigkeit v eines reziproken Gitterpunkts und deren Anteil v_{\perp} senkrecht zur EWALD-Kugel beschrieben werden. (MONACO, 1994)

$$v = \omega g^* , \quad (2.38)$$

$$v_{\perp} = \omega g^* \cos \theta = \frac{\omega}{\lambda} \cdot 2 \sin \theta \cos \theta = \frac{\omega}{\lambda} \cdot \sin 2\theta , \quad (2.39)$$

$$I(\theta) \sim v_{\perp}^{-1} . \quad (2.40)$$

Der Betrag des Streuvektors $g^* = \frac{1}{d}$ wurde mit der BRAGG-Gleichung 2.1 substituiert. Dadurch ergibt sich der LORENTZ-Faktor L (Korrekturfaktor: L^{-1}) als

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta} . \quad (2.41)$$

⁷ ☑ Korrektur, die unabhängig vom Datensatz vorab durchgeführt wird,

☐ Korrektur wird empirisch ermittelt, abhängig von Statistiken und Strukturmodell.

Polarisationskorrektur (☑): Wie aus der Optik bekannt erfährt ein Strahl bei Reflexion eine teilweise Polarisierung. Gleiches gilt für einen Röntgenstrahl, der im Kristall gebeugt wird. Die Wellenkomponente \vec{E}_\perp , die senkrecht zu den beugenden Netzebenen steht, ist nicht betroffen. Die Komponente \vec{E}_\parallel , die parallel zu diesen liegt, wird mit dem Faktor $\cos 2\theta$ abgeschwächt. Damit ergibt sich für die polarisierte Gesamtintensität I im Verhältnis zur unpolarisierten Intensität I_{unp} :

$$I = |\vec{E}_\perp|^2 + |\vec{E}_\parallel|^2 = |\vec{E}_{\text{unp}}|^2 + \cos^2 2\theta |\vec{E}_{\text{unp}}|^2, \quad (2.42)$$

$$I_{\text{unp}} = 2|\vec{E}_{\text{unp}}|^2. \quad (2.43)$$

Als Polarisationsfaktor erhält man somit

$$P = \frac{1}{2}(1 + \cos^2 2\theta). \quad (2.44)$$

Da der Primärstrahl für Beugungsexperimente i. Allg. monochromatisiert wird, ist der Strahl nach der ersten Beugung am Monochromator bereits vorpolarisiert. Der Polarisationsfaktor muss dann modifiziert werden, wobei der Faktor K die Mosaizität des Monochromatorkristalls beschreibt (MONACO, 1994):

$$P = \frac{1 + K \cos^2 2\theta}{1 + K}. \quad (2.45)$$

Anomale Dispersion (☑): Die Elektronen der Atome befinden sich im Potential des Kerns in quantisierten Zuständen. Wenn die Frequenz der einfallenden Röntgenstrahlung in etwa einem Energiezustand der Elektronen entspricht, kommt es zu resonanter Streuung. Diese Streuung wird *anomale Dispersion* genannt. Sie kann beschrieben werden, indem der sonst reelle Atomformfaktor f um die Korrekturbeiträge der anomalen Dispersion $\Delta f'$ (reell), $i\Delta f''$ (imaginär) ergänzt wird.

$$\tilde{f} = f + \Delta f' + i\Delta f''. \quad (2.46)$$

Die Korrekturbeiträge können quantenmechanisch für die verschiedenen Elemente bestimmt werden und sind tabelliert.

Der Beitrag $\Delta f''$ ist immer positiv (MASSA, 2002). Die Korrekturen heben damit das FRIEDEL'sche Gesetz auf, vgl. Abb. 2.8b mit $F_1 = F_{hkl}$, $F_2 = F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$. Dadurch ist es möglich, im Beugungsbild die tatsächliche Kristallklasse und nicht nur die LAUE-Klasse zu erkennen.

Dies hat eine weitere positive Konsequenz: Die Händigkeit einer Verbindung mit enantiomorpher Raumgruppe kann korrekt identifiziert werden. Es wird möglich, die absolute Struktur einer chiralen Verbindung zu bestimmen. Ohne anomale Dispersion gleichen alle Streubeiträge der Atome j auf den Positionen \vec{r}_j

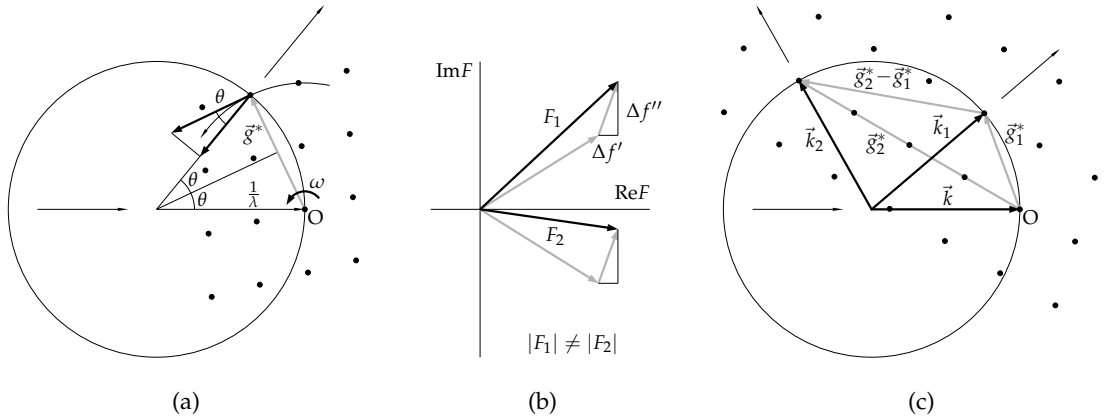


Abbildung 2.8: Zur Verdeutlichung von LORENTZ-Faktor (a), anomaler Dispersion (b) und RENNINGER-Effekt (c).

(Gl. 2.47a) denen von Atomen, die auf Position $-\vec{r}_j$ liegen (Gl. 2.47b), abgesehen von einem invertierten Phasenwinkel:

$$F_{hkl}^+ = \sum_j f_j e^{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)} = |F_{hkl}| e^{i\phi}, \quad (2.47a)$$

$$F_{hkl}^- = \sum_j f_j e^{2\pi i (-hx_j - ky_j - lz_j)} = |F_{hkl}| e^{-i\phi}. \quad (2.47b)$$

Für die Strukturbestimmung ist es dabei nicht möglich, zwischen den beiden Konfigurationen zu unterscheiden. Mit anomaler Dispersion wird die Äquivalenz aufgehoben. Dies verdeutlicht Abb. 2.8b mit $F_1 = F_{hkl}^+$ und $F_2 = F_{hkl}^-$. Dieser Effekt wird bei der Untersuchung von Biomolekülen oft künstlich verstärkt, indem an einem Synchrotron speziell eine Wellenlänge ausgewählt wird, die nahe der Absorptionskante eines Elements liegt.

Tritt starke anomale Dispersion auf, so kommt es auch zu häufigen Ionisationen. Die in Folge des Nachrückens von Elektronen frei werdende Strahlung verursacht immer eine erhöhte inkohärente Untergrundstrahlung. Für die meisten Atomsorten ist anomale Dispersion ein untergeordneter Effekt.

Absorption (☑ / ☐): Durch echte Absorption (Ionisation) oder inkohärente Streuung (COMPTON-Streuung) wird die effektive Strahlung für Diffraktion reduziert. Diese Effekte sind linear mit der Eindringtiefe in den Kristall und mit einem von Atomdichte und -sorte abhängigen Absorptionskoeffizienten μ verbunden. Für die Absorption gilt also $dI = -\mu I dx$, bzw. in integrierter Form

$$I = I_0 e^{-\mu x}. \quad (2.48)$$

Für schwerere Elemente wird die Absorption immer stärker. Auch die verwendete Wellenlänge spielt in Kombination mit den Atomsorten eine Rolle, wenn die Nähe von Absorptionskanten erreicht wird. Ist die Form des Kristalls stark anisotrop, treten also sehr unterschiedliche Transmissionslängen der Reflexe auf, so verzerrt die Absorption die Intensitätsverhältnisse. In solchen gravierenderen Fällen ist eine Korrektur dringend notwendig.

Zur Korrektur gibt es analytische und empirische Methoden. Kann die Form des Kristalls erfasst werden, indem die Kristallflächen indiziert und ihre Abstände zum Mittelpunkt bestimmt werden, so ist eine exakte Berechnung der Transmissionslängen jedes Reflexes möglich. Die ursprüngliche Intensität I_0 eines Reflexes mit Transmissionslänge x errechnet sich zu $I_0 = I e^{\mu x}$. Für jeden mögliche Streupunkt im Inneren des Kristalls ergeben sich zum selben Reflex unterschiedliche Transmissionslängen. Es muss daher über das Kristallvolumen integriert werden. (DE MEULENAER und TOMPA, 1965)

Empirische Methoden vergleichen symmetrieäquivalente Reflexe, die bereits den Standardkorrekturen unterzogen wurden. Trägt man die relativen Intensitätsunterschiede vieler dieser Reflexe auf, die eigentlich gleich stark sein müssen, so sollte sich in den verschiedenen Beugungsrichtungen ein etwa kontinuierlicher Verlauf zeigen. Damit ist eine Rückkorrektur der Daten möglich. Einige Routinen fitten dabei die Kristallform numerisch an, indem ein Multipol-Ansatz verwendet wird, bei dem nur die geraden Funktionen benutzt werden. (BLESSING, 1994)

Extinktion (□): Die bisherigen Betrachtungen zur Berechnung der Streufaktoren entsprechen der *kinematischen Streutheorie* und vernachlässigen einige Effekte höherer Ordnung. Neben den bereits besprochenen Effekten, die zur Absorption beitragen, werden auch Wechselwirkungen der verschiedenen Strahlen untereinander vernachlässigt. Eine *dynamische Streutheorie*, die auf EWALD (1917) zurückgeht, umfasst solche Effekte, zu denen auch die Extinktion gehört.

Primäre Extinktion beruht auf der Mehrfachbeugung eines Strahls an derselben Netzebenenschar. Der einfach reflektierte Strahl erfüllt gerade wieder die Beugungsbedingung, um an der anderen Seite der Netzebene reflektiert zu werden. Jeder n -mal gebeugte Strahl kann sich dann mit jedem $(n \pm 2)$ -mal gebeugten Strahl überlagern. Da bei jeder Reflexion eine Phasendifferenz von $\frac{\pi}{2}$ entsteht, sind diese Überlagerungen destruktiv und haben eine Intensitätsschwächung zur Folge.

Sekundäre Extinktion berücksichtigt die Abschwächung des Strahls beim Eindringen in tiefere Netzebenen durch die bereits erfolgte Beugung an weiter außen liegenden Netzebenen. Die Wirkung der sekundären Extinktion wird höher eingeschätzt als die der primären. (GIACOVAZZO, 1994b)

Wie die Beschreibung dieser Phänomene bereits andeutet, ist für Extinktionseffekte eine hohe Kristallinität Voraussetzung. Daher wird bei empirischen Extinktionskorrekturen die Mosaizität des Kristalls parametrisiert. Die für eine empirische Absorptionskorrektur ermittelten Transmissionslängen können hier weiter verwendet werden. (BECKER und COPPENS, 1974a,b)

Damit Extinktion überhaupt relevant wird, muss ein besonders stark reflektierter Reflex vorliegen. Extinktion wirkt sich deshalb besonders bei den starken Reflexen kleiner Beugungswinkel aus.

RENNINGER-Effekt (□): Auch dieser Effekt gehört zur dynamischen Streutheorie (RENNINGER, 1937). Mehrfachbeugung wie bei primärer Extinktion kann auch an unterschiedlichen Netzebenenscharen stattfinden. Dies ist jedoch nur möglich, wenn zwei reziproke Gitterpunkt gleichzeitig auf die Oberfläche der EWALD-Kugel treffen, wie dies Abb.2.8c darstellt:⁸ Der erste reflektierte Strahl (Richtung \vec{k}_1 , Streuvektor \vec{g}_1^*) kann dann als Primärstrahl für die Beugung zu einem zweiten Reflex dienen (Richtung \vec{k}_2 , Streuvektor $\vec{g}_2^* - \vec{g}_1^*$). Aufgrund der speziellen Konstellation kann ein Reflex mit demselben Wellenzahlvektor aber auch durch Einfachbeugung zustande kommen (Richtung \vec{k}_2 , Streuvektor \vec{g}_2^*). Für die drei Beugungen sind hier die LAUE-Gleichungen zusammen mit den BRAGG-Ebenen aufgestellt:

$$\vec{k}_1 - \vec{k} = \vec{g}_1^* \quad (h_1 k_1 l_1), \quad (2.49)$$

$$\vec{k}_2 - \vec{k} = \vec{g}_2^* \quad (h_2 k_2 l_2), \quad (2.50)$$

$$\vec{k}_2 - \vec{k}_1 = \vec{g}_2^* - \vec{g}_1^* \quad (h_2 - h_1, k_2 - k_1, l_2 - l_1). \quad (2.51)$$

Da der einfach (\vec{g}_2^*) und der doppelt gebeugte Strahl ($\vec{g}_2^* - \vec{g}_1^*$) denselben Wellenzahlvektor \vec{k}_2 aufweisen, interferieren die Strahlen miteinander; die Mehrfachbeugung „verfälscht“ damit die Intensität des einfachen Reflexes. RENNINGER-Reflexe können besonders irreführend sein, wenn durch Doppelbeugung dort ein Reflex erscheint, wo die Struktur eine Auslöschung vorgibt. Wegen der Doppelreflexion sind solche Reflexe in charakteristischer Weise sehr schwach und überaus scharf. (GIACOVAZZO, 1994b)

$\lambda/2$ -Effekt (□): Bei Röntgenstrahlung, die in Röntgenröhren erzeugt wird, tritt neben der intensiven charakteristischen Strahlung noch ein breites Bremsspektrum mit Wellenlängen bis $\lambda_{\min} = \frac{hc}{U_e}$ auf, wenn U die Beschleunigungsspannung ist. Der Monochromatorkristall ist so eingestellt, dass er die intensive K_α -Strahlung λ_α

⁸ Unter Reflexbedingung liegen in trivialer Weise *immer* zwei rezipr. Gitterpunkte auf der EWALD-Kugel: Der Reflex und der Ursprung. Wird der RENNINGER-Effekt bezüglich dieser Punkte betrachtet, so ergibt sich als Spezialfall gerade die primäre Extinktion.

durch Beugung herausfiltert. Die Beugungsbedingung erfüllt jedoch in zweiter Beugungsordnung auch Strahlung der Wellenlänge $\frac{\lambda_\alpha}{2}$:

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta = \lambda_\alpha = 2 \cdot \frac{\lambda_\alpha}{2}, \quad (2.52)$$

$$2d_{2h\ 2k\ 2l} \cdot \sin \theta = \frac{\lambda_\alpha}{2}. \quad (2.53)$$

So kann prinzipiell jede kürzere Wellenlänge $\frac{\lambda_\alpha}{n}$ den Monochromator passieren. Normalerweise gilt jedoch nur für $\frac{\lambda_\alpha}{2} > \lambda_{\min}$. Auch wenn die Intensität von $\lambda_\alpha/2$ -Strahlung um vieles schwächer ist als die von λ_α , so können bei starken Reflexen hkl an der Position $\frac{h}{2}\frac{k}{2}\frac{l}{2}$ doch falsche „Echos“ des Reflexes bedingt durch $\frac{\lambda_\alpha}{2}$ bemerkbar werden. Wenn diese irrtümlich als K_α -Reflexe interpretiert werden würden, so müsste die Elementarzelle in allen Achsen verdoppelt werden. Bei Verdacht auf $\lambda_\alpha/2$ -Reflexe kann die Messung einfach mit $U < \frac{2hc}{\lambda_\alpha}$ wiederholt werden. Strahlung der Wellenlänge $\frac{\lambda_\alpha}{2}$ wird damit ausgeschlossen.

Thermisch diffuse Streuung (□): Bei Streuprozessen kommt es vereinzelt zu Wechselwirkungen mit Gitterschwingungen, bei denen ein Phonon erzeugt oder vernichtet wird (STOKES-/Anti-STOKES-Mechanismus). Durch den Energie- und Impuls-Erhaltungssatz kann der gestreute Wellenzahlvektor \vec{k}' ermittelt werden. Da die Energie des beteiligten Phonons viel kleiner ist, wird die Wellenlänge des gestreuten Photons nur geringfügig verändert (ASHCROFT *et al.*, 2001, Kap. 24). Dadurch weicht auch seine Streurichtung nur minimal von der ohne Phonon-Beteiligung ab. Thermisch diffuse Streuung liefert damit einen etwas ausgeschmierten Untergrund in der Umgebung eines Reflexes (MASSA, 2002). Der Effekt wird in der Regel vernachlässigt, wenngleich Ansätze zu seiner Erfassung existieren (WILLIS, 2004).

Degradation des Kristalls (□): Besonders empfindliche Kristalle neigen während der Messung evtl. schon zur Zersetzung. Da dies möglicherweise in der Natur der untersuchten Kristalle begründet liegt und sich nicht umgehen lässt, werden auch solche Datensätze noch genutzt. Aus der Aufzeichnung des Abfalls der mittleren Intensität im zeitlichen Verlauf, wie es bspw. bei Flächendetektoren möglich ist, kann ein Zerfallsgesetz interpoliert werden. Damit können die Intensitäten korrigiert werden. Problematisch ist allerdings eine Überlagerung von Schwächungen durch anisotrope Absorption (s. o.).

Fehlordnung (□): Zeigen bestimmte Fragmente der Struktur eine Fehlordnung, d. h. eine statistische Verteilung bestimmter optionaler Teilstrukturen t , so werden die Atome jeder Teilstruktur mit einem Wahrscheinlichkeitsfaktor N_t bei der Berechnung des Strukturfaktors versehen. Diese zusätzlichen Besetzungsfaktoren $N_t \leq 1$ können verfeinert werden. Durch die Randbedingung $\sum_t N_t = 1$ wird gewährleistet, dass keine Vervielfältigung von Atomen entsteht.

Verzwilligung (□): Bei enantiomorphen Raumgruppen kommt es zu razemischen Zwillingen, wenn die untersuchte Verbindung nicht vollständig einer Händigkeit angehört. Da hier die beiden Strukturen durch ein Inversionszentrum ineinander überführt werden können, ist die Verzwilligung unproblematisch. Denn die LAUE-Symmetrie ist in beiden Fällen gleich. Kann anomale Dispersion beobachtet werden so ist eine Verfeinerung der Volumenanteile möglich (s. o.). Ausführlicheres zur Auswirkung der verschiedenen Varianten der Verzwilligung auf das Beugungsexperiment findet sich in Kap. 3.2.

2.4 Multipolmodell

Moderne kristallographische Beugungsexperimente erreichen heute ein Niveau, das es erlaubt, die Ebene der bloßen Strukturbestimmung hinter sich zu lassen. Eine hohe Datenqualität (großes Verhältnis Intensität / Standardabweichung) sowie eine umfassende Vermessung des reziproken Raums (Vollständigkeit, $\frac{\sin \theta}{\lambda} > 1$), die vor allem durch moderne Flächendetektoren ermöglicht werden, bilden die Grundlage von *Ladungsdichtestudien*. Die Strukturmodelle, die bei klassischen Beugungsexperimenten nur die Atompositionen umfassen, werden hier durch eine präzise Bestimmung der elektronischen Ladungsdichte ergänzt. Damit sind experimentelle Betrachtungen des Bindungsgerüsts möglich, die bis hin zur Zerlegung der Valenzdichte in Orbitalbeiträge reicht (vgl. z. B. SCHERER *et al.*, 2003). Aktuelle Ladungsdichteuntersuchungen deuten den potentiellen Wert dieser Methode auch für das Verständnis des physikalischen Verhaltens von Festkörpern wie Übergangsmetalloxiden an (HORNY *et al.*, 2004; EICKERLING, 2006; SHOROKOV *et al.*, 2004; ZHUROVA *et al.*, 2000).

Klassische Strukturuntersuchungen werden in Relation zu Ladungsdichtestudien als *Promoleküle* bzw. *independent atom models* (IAM) bezeichnet, was bereits gewisse Unzulänglichkeiten dieser Modelle andeutet. So findet bei leichten Atomen, die über freie Elektronenpaare verfügen, eine Verschiebung der Atomposition in Richtung der Elektronenpaare statt. Diese *asphericity shifts* beruhen auf der Streukraft der freien Elektronenpaare, die im Verhältnis zum Streubeitrag der kernnahen Elektronen nicht zu vernachlässigen sind.⁹ Ein weiteres Beispiel sind kovalent gebundene Wasserstoffatome. Das Wasserstoffatom (formale Oxidationsst. +I) stellt sein einziges Elektron für die Bindung zur Verfügung. Dadurch kommt es zu einer starken Verschiebung der elektronischen Ladung gegenüber der Kernposition. Der Wasserstoff, der im IAM durch eine sphärische Ladungsverteilung um den Kern modelliert wird, erscheint daher immer mit systematisch zu kurzen X–H Bindungslängen (X = C, N, O) (COPPENS, 1997). Ein interessantes Phänomen zeigt sich auch in Diamant oder Silizium, das bereits von W. H. BRAGG untersucht wurde. Die Ladung, die auf die starken kovalenten

⁹ Als Referenz für die realen Atompositionen kann bspw. ein Neutronen-Beugungsexperiment dienen, das auf der Streuung an Atomkernen beruht.

Bindungen abfällt, formt eine Ladungsverteilung mit Tetraeder-Symmetrie. Dadurch werden erwartete Auslöschungen wie bspw. am 222 Reflex durchbrochen. Diese beruhen nach Kap. 2.2 (S. 22) aber auf sphärischen Ladungsverteilungen um die Atomposition. (BRAGG, 1921; COPPENS, 1997)

2.4.1 Multipol-Formalismus

Ein weitaus flexibleres Modell, das es insbesondere erlaubt, die Bindungsverhältnisse genau zu modellieren und dadurch zu analysieren, stellt das *Multipolmodell* dar. Einige Untersuchungen dieser Arbeit greifen auf solche Modelle zurück und benutzen Werkzeuge, die zur Analyse im Rahmen von Multipolmodellen zur Verfügung stehen. Deshalb soll hier ein kurzer Überblick über das Thema gegeben werden.

Ein erster Ansatzpunkt für ein flexibleres Modell liegt in der getrennten Behandlung der Ladungsdichte von Rumpf- (*core*) und Valenzelektronen (*valence*), deren Population durch die Parameter P_c und P_v wiedergegeben wird. Durch Variation von $P_{v,j}$ ist ein partieller Transfer von Valenzelektronen zwischen den einzelnen Atomen j möglich. Dies trägt dem Elektronentransfer Rechnung, der durch unterschiedliche Elektronegativitäten von Bindungspartnern zustande kommt. Als Randbedingung bleibt dabei die Gesamtzahl der Valenzelektronen V erhalten: $\sum_j P_{v,j} = V = \text{const.}$ Aufgrund der Elektronenabgabe (bzw. -aufnahme) ist bei solchen Atomen die Bilanz zwischen elektronischer Ladung und Kernladung nicht mehr ausgeglichen; es kommt zu einer Kontraktion (bzw. Expansion) der Valenzdichte. Diese wird durch einen Parameter κ' beschrieben, wobei $\kappa' > 1$ eine Kontraktion, $\kappa' < 1$ eine Expansion bewirkt. Diese Erweiterung des IAMs wird auch als κ -Formalismus bezeichnet und umschreibt die Ladungsdichte eines Atoms gemäß der folgenden Gleichung 2.54, wenn nur die ersten beiden Beiträge berücksichtigt werden. Um eine Normierung der Valenzdichte, die der zweite Term repräsentiert, auf den Wert P_v unabhängig von κ' zu erreichen, wird die Dichte mit einem Skalierungsfaktor κ'^3 versehen.

$$\rho(\vec{r}) = P_c \rho_c(r) + P_v \kappa'^3 \rho_v(\kappa' r) + \sum_{l,m} P_{l,m} \kappa''^3 R_l(\kappa'' r) d_{l,m}(\theta, \phi). \quad (2.54)$$

Mit Hilfe des dritten Terms in der Gleichung, der sog. *Valenz-Deformationsdichte*, wird das Modell schließlich auf eine asphärische atomare Ladungsverteilung erweitert. Der Faktor $R_l(\kappa'' r)$ gibt die radiale Abhängigkeit, der Faktor $d_{l,m}(\theta, \phi)$ die Winkelabhängigkeit der Deformation wieder. Die Radialfunktion entspricht einer normierten diffusen SLATER-Funktion:

$$R_l(r) = \frac{\zeta_l^{n_l+3}}{(n_l + 2)!} r^{n_l} e^{-\zeta_l r}. \quad (2.55)$$

Diese kann durch einen eigenen Parameter κ'' analog zum κ -Formalismus expandiert werden. Für die Parameter ζ_l und n_l werden im Allgemeinen tabellierte Werte verwen-

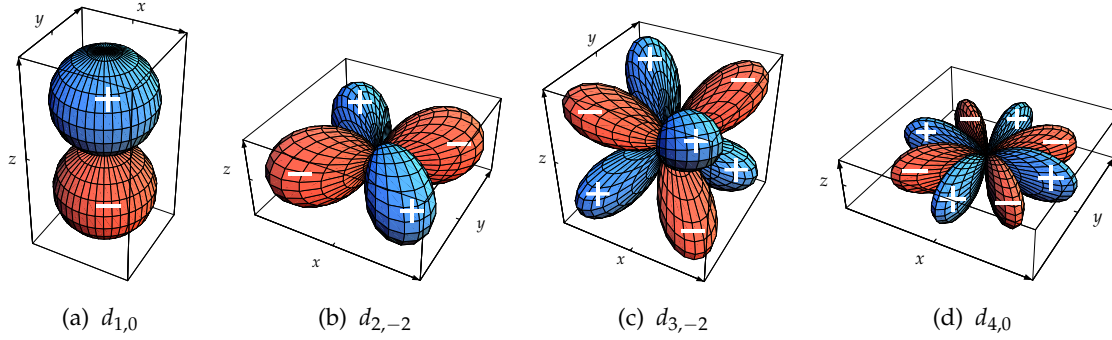


Abbildung 2.9: Die Symmetrie der winkelabhängigen Komponente $d_{l,m}$ verschiedener Multipole. Dargestellt ist jeweils ein Vertreter der Dipole (a), Quadrupole (b), Oktupole (c) und Hexadecapole (d). Die Anzahl der Knotenebenen steigt dabei jeweils um eins. (Auf den Niveauflächen sind positive und negative Werte gekennzeichnet.)

det, die durch numerische Energieoptimierung an isolierten Atomen bzw. Ionen gewonnen wurden (CLEMENTI und RAIMONDI, 1963; CLEMENTI und ROETTI, 1974). Die winkelabhängigen Funktionen $d_{l,m}(\theta, \phi)$ stellen im Wesentlichen Kugelflächenfunktionen $Y_{l,m}$ dar (*spherical harmonics*) (BRONSTEIN *et al.*, 1995), wie sie zur Entwicklung winkelabhängiger Verteilungen auch in anderen Bereichen der Physik eingesetzt werden, wie in der Elektrostatik. Die Quantenzahl l gibt die Anzahl der Knotenebenen wieder und unterteilt die Multipole in Monopol ($l = 0$), Dipole ($l = 1, m = 0, \pm 1$), Quadrupole ($l = 2, m = 0, \pm 1, \pm 2$), Oktupole ($l = 3, m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$) und Hexadecapole ($l = 4, m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4$). Über eine Entwicklung der Ladungsdichte bis zum Hexadecapol-Niveau geht eine Verfeinerung in der Regel nicht hinaus. Im Unterschied zu Kugelflächenfunktionen erfolgt die Normierung des Betrags $|d(l, m)|$ nur im Fall für den Monopol auf den Wert 1, die höheren Multipole sind auf den Wert 2 normiert. Anschaulich bedeutet dies für Multipole ab Dipolen ($l \geq 2$), dass durch die Besetzung $P_{l,m} = 1$ genau ein Elektron asphärisch entsprechend der Geometrie des Multipols verschoben wird. Beispiele für die winkelabhängige Geometrie einiger Multipole zeigt Abb. 2.9; die Dichte wird jeweils von den roten in die blauen Bereiche verschoben.

Diese flexible Beschreibung der Elektronendichte $\rho(\vec{r})$ geht letztendlich über die Atomformfaktoren auch in die Streufaktoren ein, die durch die zusätzlichen Parameter erheblich besser an die experimentellen Reflexintensitäten angepasst werden können. Der Atomformfaktor wird wie folgt modifiziert (vgl. a. Gl. 2.21, S. 19):

$$f_j(\vec{g}^*) = \int_V \rho_j(\vec{r}) \cdot e^{2\pi i \vec{r} \cdot \vec{g}^*} d\vec{r}, \quad (2.56)$$

wobei die Ladungsdichte $\rho_j(\vec{r})$ des Atoms j gemäß Gleichung 2.54 entwickelt wird.

Die hohe Güte, die bei Verfeinerungen mit Hilfe eines Multipol-Modells erreicht werden kann, soll kurz am Beispiel eines 3-Phenyl-5-(pyrid-2-yl)-1H-pyrazol-

Molekülkristalls demonstriert werden. Datensätze adäquater Qualität für experimentelle Ladungsdichtestudien liefert bspw. das Vierkreis-Forschungsdiffraktometer, das am Lehrstuhl CPM speziell für Hochauflösungsmessungen konzipiert worden ist. Es verfügt über eine Molybdän-Drehanode mit hoher Strahl-Brillanz, einen rauscharmen *imaging-plate*-Flächendetektor von großer Intensitätsdynamik und eine Displex-Kühlvorrichtung, die eine Messung bei Temperaturen $T < 10$ K ermöglicht.

An dem gegebenen Beispiel konnte eine Verbesserung des Gütekriteriums R_1 von 0.041 auf 0.017 durch die Multipol-Verfeinerung erreicht werden. Auch die Restelektronendichte ist von $0.53 \text{ e}/\text{\AA}^3$ auf unter $0.15 \text{ e}/\text{\AA}^3$ gefallen, die in Abb. 2.10b für die zentrale Molekülebene gezeigt ist. Die Verteilung der Restelektronendichte zeigt nun keinerlei Korrelation zum atomaren Gerüst mehr. Die restliche, durch das Modell nicht zu beschreibende Elektronendichte ist offenbar auf rein statistisches Rauschen zurückzuführen.

Eine ausführlichere Einführung zum Multipol-Formalismus gibt die Dissertation von SIRSCH (2003) – eine umfassende Beschreibung des Themas findet sich bei COPPENS (1997).

2.4.2 Ladungsdichtestudie

Zur Analyse der so gewonnenen hoch aufgelösten Ladungsdichte existieren einige unterschiedliche Methoden. Hier werden nur diejenigen Werkzeuge vorgestellt, die sich im Laufe unserer Analysen vieler Ladungsdichtestudien als die effektivsten erwiesen haben. Die Methoden können nicht nur auf experimentelle Ladungsdichten angewandt werden, sondern stehen auch für theoretische Ladungsdichten zur Verfügung. Diese werden aus Rechnungen zur elektronischen Struktur gewonnen, die komplementär zum Experiment durchgeführt werden können (für Molekül und Festkörper möglich).

Deformationsdichte: Sie stellt die Differenzdichte zwischen einer sphärischen Ladungsverteilung um die Atomkerne in Form des IAMs und der asphärisch verfeinerten Elektronendichte dar:

$$\rho_{\text{Def.}}(\vec{r}) = \rho_{\text{Multip.}}(\vec{r}) - \rho_{\text{IAM}}(\vec{r}). \quad (2.57)$$

Wenn bei den Modellen, wie üblich, die thermische Bewegung der Atome entfernt wird, spricht man von *statischer Deformationsdichte*. Es sind jedoch auch andere Differenzen gebräuchlich, bei denen bspw. experimentelle Dichten mit dem IAM als Referenz verglichen werden (in ähnlicher Form wie bei der Konstruktion der Restelektronendichte nach Gl. 2.35, S. 27). In Abb. 2.10c ist die statische Deformationsdichte unseres Beispielsystems in einem Ausschnitt dargestellt. Die Ansammlung von Ladung auf den Bindungen ist deutlich zu erkennen. Aber auch freie Elektronenpaare können erkannt werden, wie jenes am Atom N2. Seine Position in der dargestellten Molekülebenen bestätigt die erwartete aromatische

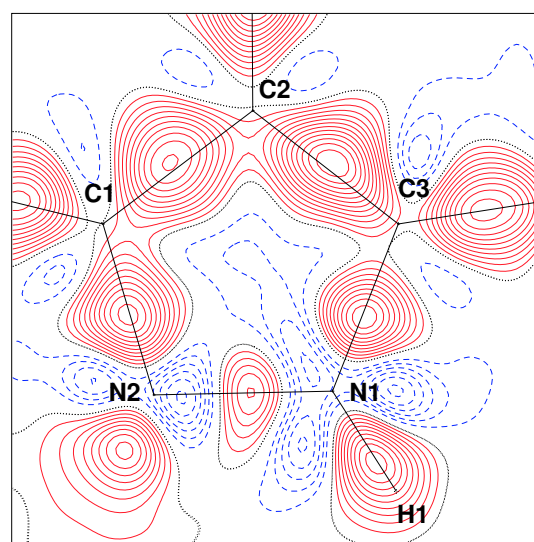
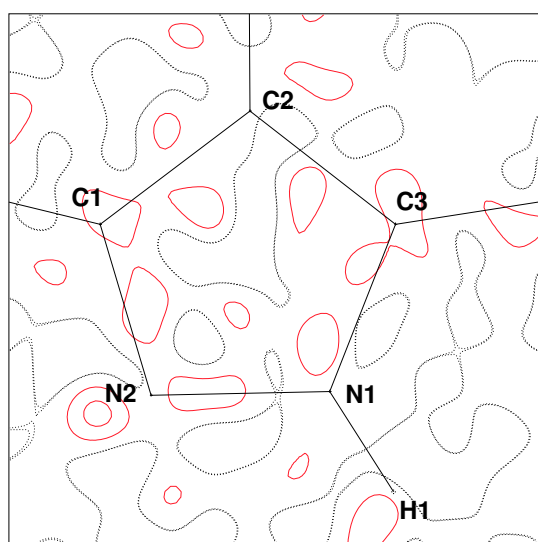
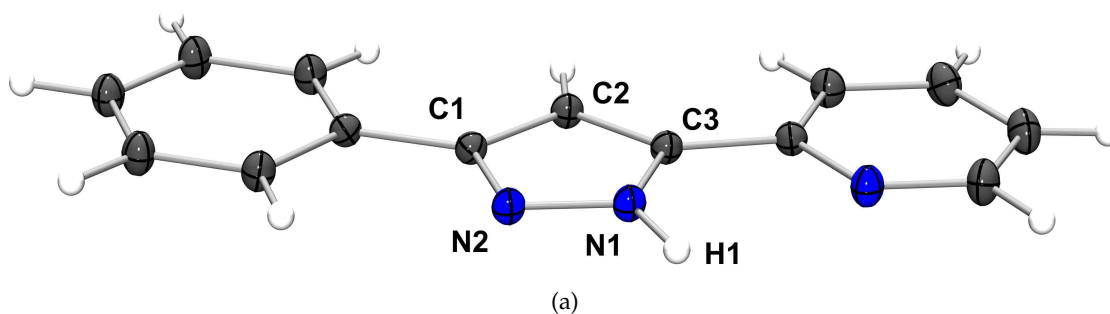


Abbildung 2.10: Experimentelle Ladungsdichtestudie an 3-Phenyl-5-(pyrid-2-yl)-1H-pyrazol. (a) Thermische Schwingungen sind durch die Messung bei $T = 10\text{ K}$ drastisch reduziert (Schwungungsellipsoide: 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). (b) Die Karte der Restelektronendichte erscheint sehr flach und ohne Muster in Bezug auf die Struktur. (c) Die statische Deformationsdichte zeigt die Wirkung des Multipol-Ansatzes. Asphärische Ladung akkumuliert sich entlang Bindungen oder freien Elektronenpaaren. (Positive/Negative Konturlinien sind mit Abstand $\Delta\rho = 0.05\text{ e}/\text{\AA}^3$ mit durchgezogenen/gestrichelten Linien dargestellt; gepunktet: Wert 0.)

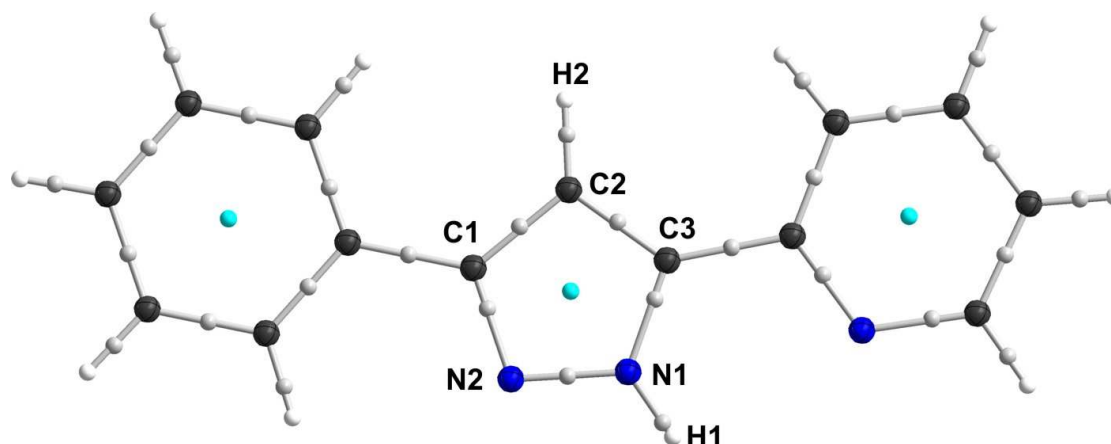


Abbildung 2.11: 3-Phenyl-5-(pyrid-2-yl)-1H-pyrazol mit kritischen Punkten der experimentellen Ladungsdichte: grau $\hat{=}$ bindungskritische Punkte (BCPs), hellblau $\hat{=}$ ringkritische Punkte (RCPs).

$2sp^2$ -Hybridisierung. Qualitativ ist dieses Elektronenpaar aber kaum von dem bindenden Paar zwischen N1 und H1 zu unterscheiden. Aufgrund der starken Abhängigkeit vom Referenzsystem und der Art der Differenzbildung ist die Deformationsdichte allerdings ungeeignet für quantitative Untersuchungen (POPELIER, 2000, Kap 1.7).

Die folgenden Methoden untersuchen v.a. die Topologie der Ladungsdichte. Sie dienen insbesondere einer Analyse im Rahmen der Theorie „*Atome in Molekülen*“ (*atoms in molecules, AIM*) nach RICHARD BADER (BADER, 1990; BADER und BEDDALL, 1972). In dieser Theorie werden den Atomen quantenmechanische Subsysteme innerhalb des Moleküls zugewiesen, die u. a. einer lokalen Version des Virial-Theorems genügen. Gemäß dieser Theorie können alle Informationen, die für die Bindungen zwischen den Atomen relevant sind, aus der Ladungsdichte abgeleitet werden – analog zum Kohn-Sham-Theorem, das die Grundlage der Dichtefunktionaltheorie bildet.

Gradientenvektorfeld: Die Ladungsdichte $\rho(\vec{r})$ ist ein Skalarfeld, über das ein Gradientenfeld definiert werden kann (BRONSTEIN *et al.*, 1995):

$$\vec{\nabla}\rho(\vec{r}) = \text{grad } \rho(\vec{r}) = \frac{\partial \rho}{\partial x}(\vec{r})\hat{x} + \frac{\partial \rho}{\partial y}(\vec{r})\hat{y} + \frac{\partial \rho}{\partial z}(\vec{r})\hat{z}, \quad (2.58)$$

wobei $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ die Vektoren eines kartesischen Koordinatensystems darstellen. Ausgezeichnete Punkte der Ladungsdichte stellen die Nullstellen des Gradientenfelds $\vec{\nabla}\rho(\vec{r}) = 0$ dar, die sog. *kritischen Punkte* (*critical points, CPs*). Diese können lokale Ladungsmaxima bzw. -minima oder spezielle Sattelpunkte sein. Für eine Klassifizierung wird die Krümmung in $\rho(\vec{r})$ betrachtet. Da $\rho(\vec{r})$ in drei Dimensionen definiert ist, wird die Krümmung allgemein durch eine 3×3 -Matrix $\mathbf{H}(\vec{r})$, die

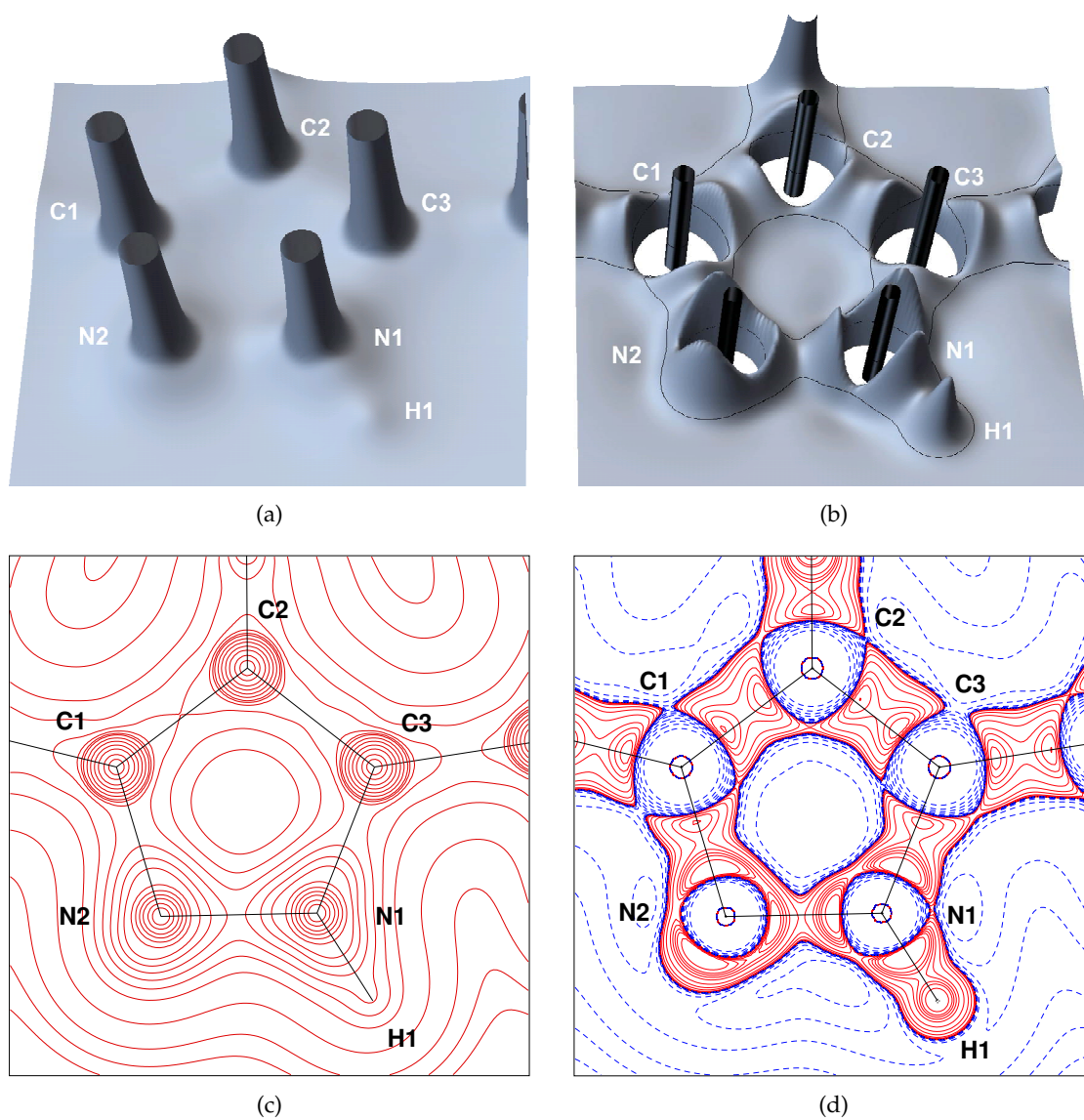


Abbildung 2.12: Ladungsdichte (a,c) und LAPLACE-Feld (b,d) von 3-Phenyl-5-(pyrid-2-yl)-1H-pyrazol in der Ebene des zentralen Rings. (oben: Relief-Darstellung, unten: Isokontur-Darstellung.)

sog. HESSE-Matrix, mit den Einträgen $H_{ij} = \frac{\partial^2 \rho(\vec{r})}{\partial x_i \partial x_j}$ beschrieben. Ihre Eigenwerte λ_1, λ_2 und λ_3 entsprechen den Krümmungen entlang der drei Hauptachsen. Durch den Rang R und ihre Spur S der Matrix (Summe der Eigenwert-Vorzeichen, $S = \sum_j \text{sgn} \lambda_j$) lässt sich der Typus (R, S) eines kritischen Punkts bestimmen:

- $(3, -3)$ -CP: *Attraktor*
An Attraktor-Punkten sind alle drei Hauptkrümmungen konkav, $\lambda_j < 0$. Die Ladungsdichte besitzt an solchen Stellen lokale Maxima. In der Regel sind dies die Positionen der Atomkerne (*nuclear attractors*).
- $(3, +3)$ -CP: *Käfigkritischer Punkt* (*cage critical point, CCP*)
Analog zu den Attraktoren sind hier die Krümmungen in allen Raumrichtungen konvex, $\lambda_j > 0$. Das heißt, es liegen lokale Minima der Ladungsdichte vor. Solche Punkte finden sich in der Mitte eines „Käfigs“, der ringsum von Atomen (*nuclear attractors*) umgeben ist.
- $(3, -1)$ -CP: *Bindungskritischer Punkt* (*bond critical point, BCP*)
Innerhalb einer Ebene repräsentieren diese kritischen Punkte ein lokales Maximum, in der dazu senkrechten Richtung jedoch ein Minimum. Sie stellen das Minimum entlang des Pfades maximaler Elektronendichte zwischen zwei Atomen dar, der i. Allg. der *Bindungspfad* ist. Sie werden daher auch als bindungskritische Punkte bezeichnet.
- $(3, +1)$ -CP: *Ringkritischer Punkt* (*ring critical point, RCP*)
In Analogie zum ringkritischen Punkt bilden sie ein lokales Minimum innerhalb einer Ebene und ein Maximum in der dazu senkrechten Richtung. Solche Punkte treten in der Mitte von atomaren Ringen auf.

Diese Einteilung kritischer Punkte entstammt der Topologie. Ihre Häufigkeit in einem spezifischen Molekül wird durch die POINCARÉ-HOPF-Gleichung zusammengefasst (POPELIER, 2000):

$$n(\text{Attraktoren}) - n(\text{BCPs}) + n(\text{RCPs}) - n(\text{CCPs}) = 1. \quad (2.59)$$

Für eine periodische Anordnung in einem Kristall gilt die MORSE-Gleichung:

$$n(\text{Attraktoren}) - n(\text{BCPs}) + n(\text{RCPs}) - n(\text{CCPs}) = 0. \quad (2.60)$$

Abbildung 2.11 zeigt die bindungskritischen und ringkritischen Punkte des Beispiel-Moleküls. Ihre Position gibt Aufschluss auf die Verteilung der Elektro-negativitäten der Bindungspartner. Während gleiche Elemente eine sehr symmetrische Bindung aufbauen, entfernt sich der BCP mit zunehmend polarer Bindung vom elektronegativeren Partner.

Bindungselliptizität: Mit Hilfe der Elliptizität ε am BCP kann die Ladungsdichte auf ihre Rotationssymmetrie längs einer Bindung analysiert werden. Sind die Hauptkrümmungen am BCP durch $\lambda_1 \leq \lambda_2 < 0$ und $\lambda_3 > 0$ gegeben, so gilt

$$\varepsilon = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - 1. \quad (2.61)$$

Da λ_1 und λ_2 die Krümmungen in der Ebene senkrecht zum Bindungspfad angeben, liefert ε im Fall einer rotationssymmetrischen Bindung (bspw. einer σ -Bindung) den Wert 0. Mit zunehmender Abweichung von dieser Symmetrie (bspw. durch ein aromatisches π -System) steigt ε an. Am Beispiel des 3-Phenyl-5-(pyrid-2-yl)-1H-pyrazol-Moleküls ergibt sich für den BCP(C1–C2) ein $\varepsilon = 0.23$, das den aromatischen Charakter der Bindung widerspiegelt. Die Elliptizität am BCP(C2–H2) $\varepsilon = 0.07$ verschwindet dagegen fast vollständig, wie es für eine reine σ -Bindung angenommen wird.

LAPLACE-Feld: Bildet man eine zweite Ortsableitung über dem Skalarfeld der Ladungsdichte in Form der Divergenz des Gradientenfelds, so erhält man das LAPLACE-Feld $L(\vec{r})$, das wiederum ein skalares Feld darstellt:

$$L(\vec{r}) = -\operatorname{div} \operatorname{grad} \rho(\vec{r}) = -\vec{\nabla}^2 \rho(\vec{r}) = -\Delta \rho(\vec{r}) = \quad (2.62)$$

$$= -\left[\frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2}(\vec{r}) + \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2}(\vec{r}) + \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2}(\vec{r}) \right]. \quad (2.63)$$

Das negative Vorzeichen entspricht der gebräuchlichen Konvention: Dadurch besitzen konkave Krümmungen, wie sie bei Ladungskonzentrationen auftreten, ein positives Vorzeichen. Das LAPLACE-Feld $L(\vec{r})$ ist physikalisch mit der kinetischen Energiedichte $G(\vec{r})$ und der potentiellen Energiedichte $V(\vec{r})$ eines Elektrons am Ort \vec{r} verknüpft (POPELIER, 2000):

$$2G(\vec{r}) + V(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{4m} L(\vec{r}). \quad (2.64)$$

Die Transformation der Ladungsdichte zum LAPLACE-Feld stellt für die Diskussion der Ladungsdichte ein besonders nützliches Werkzeug dar, da sie in gewisser Weise als „Vergrößerungsglas“ für schwächste Modulationen in $\rho(\vec{r})$ wirkt. So ermöglicht sie es beispielsweise, die atomare Schalenstruktur in der Ladungsdichte aufzulösen. In dem vorgestellten Beispiel kann im radialen Verlauf der Elektrendichte (Abb. 2.12a, c) die Schalenstruktur lediglich als Variation in der Steigung erahnt werden ($\hat{=}$ Änderung der Krümmung). Betrachtet man nun das LAPLACE-Feld, so zeigt sich für die K-Schale jeweils ein scharf definiertes ringförmiges Maximum (Abb. 2.12b, d, kugelförmig in dreidim. Darstellung). Die L-Schale, die die Valenz der Kohlenstoff- und Stickstoffatome bildet, ist bereits diffuser und

zeigt Polarisierungen, die der Konzentration von Ladung in Richtung von Bindungen oder freien Elektronenpaaren entspricht.

Die im LAPLACE-Feld gefundenen Ladungskonzentrationen der Valenzschale sind damit experimentelle Belege für die „Valenz-Elektronenpaare“ des *VSEPR-Konzepts* (*valence shell electron pair repulsion*; GILLESPIE und NYHOLM, 1957; GILLESPIE und HARGITTAL, 1991) und deren geometrische Anordnung. Die Ladungskonzentrationen des LAPLACE-Felds führen sogar auf eine konsistente Erweiterung des VSEPR-Modells für sog. *Non-VSEPR-Systeme*. Die verzerrte Geometrie solcher Verbindungen, die dem klassischen VSEPR-Modell widerspricht, kann aufgrund zusätzlicher Ladungskonzentrationen erklärt werden, die wie die Elektronenpaare eine raumfüllende Wirkung haben. Solche Konzentrationen werden insbesondere bei Übergangsmetallzentren beobachtet. Diese Effekte werden anhand der in dieser Arbeit untersuchten Strukturen genauer diskutiert.

Weitergehende Informationen zum LAPLACE-Feld und seiner Interpretation finden sich bei POPELIER (POPELIER, 2000, Kap. 8).

2.5 RIETVELD-Verfeinerung

Das RIETVELD-Verfahren (HUGO M. RIETVELD (1969a,b, 1967)) ermöglicht die Verfeinerung eines Strukturmodells anhand von Pulverbeugungsdaten. Das Ziel der RIETVELD-Verfeinerung ist im Wesentlichen die Gewinnung von zuverlässigen Intensitäten für die einzelnen Reflexe hkl . Diese sind ausschlaggebend für die Verfeinerung der Atompositionen innerhalb der Zelle (s. Unterpunkt 3, S. 25).

Sollte noch kein Strukturmodell vorliegen, insbesondere keine Zellmetrik, so müssen der eigentlichen RIETVELD-Verfeinerung noch einige Schritte vorgeschaltet werden. Wie anhand der EWALD-Konstruktion demonstriert wurde (S. 15 mit Abb. 2.5a), erhält man bei Pulverbeugungsverfahren den Betrag des Beugungsvektors g_{hkl}^* der einzelnen Reflexe. Über dessen Orientierung lässt sich keine Aussage treffen – diese Information geht verloren, da in der Pulverprobe gleichzeitig alle Kristallorientierungen vorliegen. Der Betrag g_o^* (*observed*) steht in direktem Zusammenhang mit einem Netzebenenabstand d_o (Gl. 2.12, S. 17). Damit muss das Kristallsystem und die Metrik der Zelle zunächst allein aus den gefundenen Netzebenenabständen d_o „erraten“ werden. Hierfür stehen verschiedene Verfahren, wie Monte-Carlo-Algorithmen, zur Verfügung (bspw. TREOR90 (WERNER *et al.*, 1985)). Gerade höher symmetrische Kristallsysteme lassen sich damit schnell finden. Mit dem identifizierten Kristallsystem und der Metrik können die einzelnen BRAGG-Reflexe indiziert werden.

Da die Reflexposition (i. d. R. der Beugungswinkel 2θ) in Pulverdiffraktogrammen nur vom Netzebenenabstand d_{hkl} abhängt, fallen in allen Kristallsystemen – mit Ausnahme des triklinen – Reflexe exakt aufeinander, die auch bei optimaler Schärfe der Reflexprofile nicht trennbar sind. Diese *intrinsische* Mittelung von Reflexintensitäten ist

ein ausgezeichnetes Merkmal der Pulverbeugung. In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage, ob diese Mittelung nicht einfach der *extrinsischen* Mittelung gleich kommt, die manuell für symmetrieäquivalente Reflexe bei Einkristalldaten angewandt wird. Dies ist leider nicht der Fall:

Zwar besitzen symmetrieäquivalente Reflexe auch gleiche Netzebenenabstände und werden im Pulverexperiment gemittelt, doch existieren auch Reflexe mit gleichem Netzebenenabstand, die nicht symmetrieäquivalent sind. Der Netzebenenabstand d_{hkl} folgt allein aus der Metrik des Kristallsystems (des Translationsgitters). Dessen Symmetrie wird durch die *Holoedrie* beschrieben (Punktsymmetrie des Kristallsystems). Wenn die LAUE-Symmetrie einer Struktur nicht mit der Holoedrie identisch ist, fehlen der Struktur Symmetrieelemente σ_s der Holoedrie.¹⁰ Da im Pulverexperiment intrinsisch auch Reflexe gemäß den Symmetrien σ_s gemittelt werden, gehen deren unterschiedliche BRAGG-Intensitäten verloren. Liegt in der Struktur eine Punktgruppe P vor, die kleiner als die Holoedrie H ist ($P \subsetneq H$), so ist der Informationsgehalt beim Pulverexperiment im Vergleich zum Einkristallexperiment tatsächlich reduziert.

Eine Strukturlösung aus Pulverbeugungsdaten stellt eine besondere Herausforderung dar, da einige Intensitäten I_{hkl} aufgrund der aufgezeigten intrinsischen Mittelung nicht unabhängig auftreten. Ebenso ist die Trennung der Intensitäten bei Überlagerungen problematisch. Nach der Ermittlung der Metrik werden in einem zweiten Schritt die BRAGG-Intensitäten durch ein Anfitten mit Funktionen bestimmt, die das Reflexprofil und den Untergrund beschreiben. Diese Methode ist als LEBAIL-Zerlegung bekannt (LE BAIL *et al.*, 1988). Die gewonnenen Daten I_{hkl} können dann mit direkten oder PATTERSON-Methoden bearbeitet werden, um ein erstes Strukturmodell zu gewinnen (ALTOMARE *et al.*, 2004). Diese Methoden müssen jedoch die speziellen Mittelungen der Pulverdaten berücksichtigen.

2.5.1 RIETVELD-Formalismus

Liegt ein Strukturmodell vor, so kann die RIETVELD-Methode benutzt werden, um Strukturparameter detailliert zu verfeinern, wie dies bei Einkristalluntersuchungen bekannt ist. Die erreichte Qualität der Strukturverfeinerungen reicht mit neuartigen Instrumenten und hochwertigen Pulverproben an die von Einkristallen heran. Wesentliches Merkmal der RIETVELD-Verfeinerung ist die Beschreibung der beobachteten Reflexe durch Profil-Fitting, wie es bereits bei der LEBAIL-Zerlegung angewandt wurde. Jedoch werden hier die Fit-Parameter gleichzeitig mit den übrigen Verfeinerungsparameter wie Strukturparametern ausgewertet. Das gemessene Diffraktogramm wird

¹⁰ Die Holoedrie eines Kristallsystems ist auch entscheidend für meroedrische Verzwillingungen eines Einkristalls. Details hierzu finden sich in Kap. 3.1, S. 54ff, und in Tab. 3.1.

durch folgende zu verfeinernde Funktion angenähert (YOUNG, 2002):

$$I_c(2\theta) = s \cdot \left[\sum_{hkl} (LP)_{hkl} \cdot m_{hkl} \cdot I_{c,hkl} \cdot O_{hkl} \cdot A \cdot \phi(2\theta - 2\theta_{hkl}) \right] + I_{bg}(2\theta), \quad (2.65)$$

$$\Delta I(2\theta) = \int d(2\theta) w(2\theta) [I_o(2\theta) - I_c(2\theta)]^2 = \sum_i w_i [I_{o,i} - I_{c,i}]^2, \quad (2.66)$$

wobei die zweite Funktion (Gl. 2.66) bei der Verfeinerung minimiert wird. Es wird also nach einem Modell mit kleinsten quadratischen Abweichungen im Intensitätsmuster gesucht (*least square refinement*); für die Gewichtungsfunktion wird $w_i = I_o(2\theta)^{-1}$ benutzt. Im experimentellen Datensatz liegen üblicherweise äquidistante Datenpunkte $I_{o,i}$ an Stelle kontinuierlicher Intensität $I_o(2\theta)$ vor. Die Beiträge in Gl. 2.65 sind im Einzelnen der Skalierungsfaktor s , der LORENTZ- und Polarisationsfaktor $(LP)_{hkl}$, die Multiplizität des Reflexes m_{hkl} (in der Gruppe symmetrieäquivalenter Reflexe), die aus der Struktur berechnete Intensität des BRAGG-Reflexes $I_{c,hkl} = |F_{c,hkl}|^2$, ein Korrekturfaktor O_{hkl} bei Vorzugsorientierung der Probe (vgl. a. S. 113 mit Gl. 5.5), ein Faktor zur Absorptionskorrektur (meist unabh. von 2θ , z. B. in BRAGG-BRENTANO-Geometrie, YOUNG, 2002)¹¹, die Profil-Funktion $\phi(2\theta - 2\theta_{hkl})$ für die Reflexform und eine Funktion $I_{bg}(2\theta)$, die den Untergrund beschreibt.

Bei RIETVELD-Verfeinerungen kommt einer korrekten Untergrund-Beschreibung ein hoher Stellenwert zu. Hierfür werden meist phänomenologische Funktionen (Polynom-Entwicklung) verwendet, in manchen Fällen sind aber auch physikalische Modelle sinnvoll. So kann die RDF (*radial distribution function*) eines amorphen Materials (bspw. des Probenträgers) oder thermisch diffuse Streuung den Untergrund beschreiben.

Die zusätzlichen Reflexe der Wellenlänge K_{α_2} , die zu K_{α_1} etwas unterschiedlich ist, können durch Addition eines weiteren Beitrags gemäß Gl. 2.65 beschrieben werden. Dieser zweite Beitrag geht mit einem Skalierungsfaktor $s_{K_{\alpha_2}} = I_{K_{\alpha_2}} / I_{K_{\alpha_1}} \cdot s \approx 0.5s$ ein, der dem Intensitätsverhältnis der auftretenden Wellenlängen entspricht. Bei modernen Geräten sind zum Teil jedoch bereits so effiziente Monochromatoren im Einsatz, dass die Wellenlänge $\lambda_{K_{\alpha_2}}$ ausgeblendet wird. Über eine solche Linienschärfe der Röntgenstrahlung verfügt bspw. das GUINIER-Diffraktormeter für Mo-Strahlung am Lehrstuhl CPM. Der Vorteil für RIETVELD-Verfeinerungen liegt auf der Hand.

In gleicher Weise wie die Beiträge von $\lambda_{K_{\alpha_2}}$ können auch mehrere Phasen im Diffraktogramm behandelt werden. Die Zusammensetzung der einzelnen Phasen μ entspricht gerade dem Verhältnis der Skalierungsfaktoren s_μ . Die Pulverdiffraktion stellt derzeit die zuverlässigste Methode zur quantitativen Phasenanalyse dar (YOUNG, 2002).

Für die Profil-Funktion $\phi(2\theta)$ stehen verschiedene Funktionen zur Auswahl, die die Reflexprofile erwiesenermaßen gut beschreiben. Typische Profile sind

¹¹ Eventuell muss auch Extinktion berücksichtigt werden. Diese spielt bei Pulverproben aber meist eine zu vernachlässigende Rolle.

Pseudo-VOIGT-, PEARSON VII, THOMSON-COX-HASTINGS-, GAUSS- oder LORENTZ-Funktionen (YOUNG und WILES, 1982; YOUNG und DESAI, 1989; YOUNG, 2002, Tab.1.2). All diese Funktionen sind auf eins normiert, so dass für jeden Reflex $\int d(2\theta) I_{c,hkl} \phi(2\theta) = I_{c,hkl}$ gilt. Als Parameter kann für jede Funktion ϕ neben der Amplitude die Halbwertsbreite H angepasst werden. Diese wird konventionsgemäß durch die drei Größen U, V, W parametrisiert (YOUNG und DESAI, 1989):

$$H^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W. \quad (2.67)$$

Neben einer phänomenologischen Beschreibung der Profile ist auch eine Beschreibung durch physikalische Modelle möglich. Größen, die Einfluss auf das Reflex-Profil nehmen, sind u. a. Geräteparameter wie die horizontale und vertikale Strahldivergenz, die Linienbreite der Röntgenstrahlung, aber auch Probenparameter wie die Kristallinität der Probe (auch orientierungsabhängig) die Partikelgröße (auch orientierungsabhängig), oder Mikroverspannungen (YOUNG, 2002, Kap. 8f). Eine Übersicht über typische Verfeinerungsparameter der RIETVELD-Methode gibt Tabelle 2.3. Als Leitfaden für eine Strukturverfeinerung nach der RIETVELD-Methode gibt die IUCR COMMISSION ON POWDER DIFFRACTION einige Richtlinien vor (MCCUSKER *et al.*, 1999).

2.5.2 Gütekriterien der Verfeinerung

Üblicherweise wird die Verfeinerung graphisch kontrolliert, das heißt es wird das gemessene und simulierte Diffraktogramm verglichen oder die Differenzfunktion ausgewertet. Daneben werden einige quantitative Kriterien zur Bewertung der finalen Struktur benutzt, die sich an den R -Werten der Einkristalldiffraktometrie orientieren (vgl. Gl. 2.36a–c). Diese sind in Tab. 2.4 aufgeschlüsselt.

Globale Parameter	
Offset des 2θ -Ursprungs	
geräteabhängige Profilparameter (s. Text)	
Profil-Asymmetrie	
Hintergrund (bspw. Polynom n -ten Grades: n Parameter)	
Offset Probenposition	
Probentransparenz	
Absorption	
Parameter je Phase μ	
$a_\mu, b_\mu, c_\mu, \alpha_\mu, \beta_\mu, \gamma_\mu$	Zellkonstanten
s_μ	Skalierungsfaktor
U_μ, V_μ, W_μ	Parameter Profil-Halbwertsbreite
G_μ	Parameter Vorzugsorientierung
S_μ, M_μ	Kristallitgröße, Mikroverspannung
Parameter je Atom j	
x_j, y_j, z_j	Position Atom j
N_j	Besetzungsfaktor Atom j
$U_{\text{iso},j}$ bzw. $U_{pq,j}$	Auslenkungsparameter Atom j

Tabelle 2.3: Typische Parameter einer RIETVELD-Verfeinerung.

R-Werte der RIETVELD-Verfeinerung		
R_F	$= \frac{\sum \sqrt{I_{o,hkl}} - \sqrt{I_{c,hkl}} }{\sum \sqrt{I_{o,hkl}}}$	R-Wert Strukturfaktor
R_B	$= \frac{\sum I_{o,hkl} - I_{c,hkl} }{\sum I_{o,hkl}}$	R-Wert Intensität (BRAGG-Faktor)
R_P	$= \frac{\sum I_{o,i} - I_{c,i} }{\sum I_{o,i}}$	R-Wert Diffraktogramm (<i>pattern</i>)
R_{wp}	$= \sqrt{\frac{\sum w_i (I_{o,i} - I_{c,i})^2}{w_i \sum I_{o,i}^2}}$	R-Wert gew. Diff. (<i>weighted pattern</i> , $w_i = I_{o,i}^{-1}$)
R_e	$= \sqrt{\frac{n - m}{\sum w_i I_{o,i}^2}}$	R-Wert „erwartet“ (<i>expected</i>)
S	$= \frac{R_{wp}}{R_e}$	Güte (<i>goodness of fit</i>)

Tabelle 2.4: Gütekriterien einer RIETVELD-Verfeinerung.

(Anmerkung: Index i zählt die einzelnen Datenpunkte, i. Allg. $i \sim 2\theta$. Die Intensität $I_{o,hkl}$ berechnet sich aus der beobachteten Intensität über dem Untergrund, wenn diese gemäß den berechneten Anteilen auf die überlagernden Reflexe verteilt wird. Die Werte n und m stehen für die Zahl der gemessenen Punkte bzw. verfeinerten Parameter. Die Güte wird in der Literatur bei RIETVELD-Methoden üblicherweise mit S bezeichnet, formal ist sie äquivalent zur Güte G bei Einkristallverfeinerungen (vgl. Gl. 2.36c, S. 28). Es ist zu beachten, dass auch andere Definitionen in Gebrauch sind.)

3 Verzwilligung und Phasenübergänge

Die Verzwilligung geht oft aus einem strukturellen Phasenübergang hervor, der mit dem Verlust eines Symmetrieelements verbunden ist. Daher ist die Zwillingsmatrix, die man verwendet, um die gegenseitige Lage der Elementarzellen der jeweiligen Domänen zu beschreiben, nicht willkürlich: So können bei den reziproken Gittern Ebenen oder Geraden der verschiedenen Domänen exakt zur Deckung kommen. Reflexe, die zu diesen gemeinsamen Gitterebenen oder -geraden gehören, werden unter identischen Beugungswinkeln detektiert und können für die unterschiedlichen Domänen nicht getrennt werden, auch wenn diese physisch nebeneinander existieren.

Die Wissenschaft der Zwillingskristalle, die Geminographie, ist ein Spezialgebiet der Kristallographie und geht bereits auf deren frühe Anfänge zurück. Nichtsdestoweniger ist sie bis heute ein aktuelles Forschungsgebiet mit vielen offenen Fragestellungen. So können die Bildungsmechanismen noch nicht zufriedenstellend beschrieben werden, die für die charakteristischen Ausprägungsformen der Zwillinge verantwortlich sind. In der Literatur gibt es unterschiedliche Definitionen für Zwillinge, die sich entweder an den kristallographischen Erscheinungen im Gitter oder an physikalisch-phenomenologischen Konzepten orientieren. Die verschiedenen Betrachtungsweisen spiegeln sich auch in den unterschiedlichen gebräuchlichen Klassifizierungen für Zwillinge wider.

3.1 Klassifikation von Zwillingen

In der kristallographisch-mineralogischen Definition von Verzwilligung gibt es im Wesentlichen zwei zu unterscheidende Ansätze: Die sog. *Deutsche Schule* stützt sich vor allem auf die Zwillingsmorphologie, während die *Französische Schule* die Untersuchung der Gitter des Zwillings zugrunde legt (FRIEDEL, 1904, 1926; NESPOLO, 2008). Beide Schulen verfolgen berechnete Ansätze: So kann die Morphologie Aufschluss über die Zwillingsbildung liefern und ist entscheidend für viele physikalische Eigenschaften. Eine Definition auf Grundlage der Symmetrie im Gitter und reziproken Gitter ist dagegen bei Strukturuntersuchungen durch Beugungsexperimente wertvoll. Bei der vorliegenden theoretischen Einführung in die Verzwilligung soll das Augenmerk auf den Definitionen und Klassifikationen der Französischen Schule liegen, der auch die INTERNATIONAL UNION OF CRYSTALLOGRAPHY (IUCR) weitgehend folgt. Ein aktueller Forschungsschwerpunkt der IUCR COMMISSION ON MATHEMATICAL AND THEORET-

ICAL CRYSTALLOGRAPHY beschäftigt sich derzeit mit der systematischen und lückenlosen Klassifizierung von Zwillingen (NESPOLO, 2008).

Die IUCR definiert in den *International Tables for Crystallography* (KOCH, 2004): „A twin consists of two or more single crystals of the same species but in different orientation, its twin components. They are intergrown in such a way that at least some of their lattice directions are parallel. The twin law describes the geometrical operation, the twin operation, that brings one of the twin components into parallel orientation with the other. The corresponding symmetry element is called the twin element.“ Die erforderliche ausgezeichnete Lage des Zwillingselements bezüglich des Gitters ist auch als MALLARD'sches Gesetz verankert (FRIEDEL, 1926). Über das Zwillingsgesetz können folgende Zwillingstypen unterschieden werden (KOCH, 2004):

Reflektionszwilling (Ebenenzwilling): Das Zwillingselement ist eine Netzebene (hkl) , die *Zwillingssebene*. Durch Reflektion an dieser Ebene werden die Gitter zweier Individuen ineinander überführt. Die Gitterebene (hkl) selbst fällt für beide Individuen zusammen. Alle Gittervektoren parallel zu (hkl) sind in beiden Individuen parallel zu einander.

Die Zwillingssebene darf nicht mit einer Spiegel- oder Gleitspiegelebene der Raumgruppe des Kristalls zusammenfallen ($\hat{=}$ Spiegelebenen der Punktgruppe), da in diesem trivialen Fall beide Individuen gleich orientiert wären. Dies bedeutet anschaulicher ausgedrückt, dass die Zwillingsoperation als Bild des ersten Individuums wieder das Individuum selbst erzeugen würde und keinen Zwilling im eigentlichen Sinn. Dieser Spezialfall wird auch als *Parallelverwachsung* bezeichnet.

Rotationszwilling (Achsenzwilling): Die Zwillingskomponenten stehen über eine Rotation um eine Netzlinie (Zonenachse) $[uvw]$ ¹, die *Zwillingsachse*, miteinander in Verbindung. Mögliche Rotationswinkel sind 60° , 90° , 120° und 180° , entsprechend einer sechs-, vier-, drei- und zweizähligen Achse, von denen letztere die häufigste Variante darstellt. Die Achse $[uvw]$ selbst haben alle Individuen gemeinsam. Bei einer zweizähligen Zwillingsachse sind außerdem diejenigen Ebenen (hkl) der beiden Individuen parallel, die zu dieser Zone gehören (die also die Netzlinie $[uvw]$ enthalten).

In seltenen Fällen kann die Zwillingsachse nicht durch eine Netzlinie $[uvw]$ mit ganzzahligen Koordinaten u, v, w dargestellt werden. Es handelt sich dann um eine zweizählige Zwillingsachse, die senkrecht auf einer echten Zonenachse $[u'v'w'] \in \mathbb{Z}^3$ und parallel zu einer Netzebene (hkl) steht, die zu dieser Zone gehört. (KOCH, 2004)

Eine Zwillingsachse kann nicht parallel zu einer Rotations- oder Schraubenachse der Raumgruppe des Kristalls stehen ($\hat{=}$ Rotationsachsen der Punktgruppe), die

¹ u, v, w sind Koordinaten im Realraum bezüglich der Gittervektoren.

denselben Rotationswinkel beinhaltet. Das heißt beispielsweise, dass eine zweizählige Zwillingssachse nicht mit einer zwei-, vier- oder sechszähligen Achse übereinstimmen darf. Ansonsten würde das Individuum gerade wieder auf sich selbst abgebildet; es würde kein Zwilling entstehen.

Inversionszwilling (razemischer Zwilling): Hier sind die Zwillingskomponenten über das *Zwillingzentrum* zueinander inversionssymmetrisch angeordnet. Gleiche Gittervektoren in unterschiedlichen Individuen sind gerade antiparallel, so dass alle Netzebenen $[uvw]$ und alle Netzebenen (hkl) der Individuen parallel verlaufen.

Ein Inversionszwilling kann nur bei nicht zentrosymmetrischen Raumgruppen auftreten, da sonst das Zwillingselement wieder bereits in der Punktgruppe vorhanden wäre und keinen echten Zwilling erzeugen würde.

Bei Zwillingselementen a_z , für die nicht gilt $a_z^2 = e$ (zweifache Anwendung des Zwillingselements führt zur Identität), können mehr als nur zwei Individuen auftreten. Man spricht dann von einem *multiplen Zwilling* oder *Vielling* (*repeated twin*). Häufige Formen sind die *Hemiedrie*, *Tetartoedrie* und *Ogdoedrie* – Verzwilligung mit zwei, vier und acht Individuen (GIACOVAZZO, 1994a). Es sei darauf hingewiesen, dass das Zwillingselement im Allgemeinen nicht eindeutig bestimmt werden kann. Weiter kann vom Zwillingselement nicht auf die Verwachsungsgrenze, die physische Grenzfläche zwischen den Individuen, geschlossen werden. Dies mag beispielsweise bei Reflektionszwillingen suggeriert werden. Die Kontaktfläche zwischen den Individuen muss hier jedoch nicht der Zwillingsebene entsprechen; sie kann sogar sehr unregelmäßig verlaufen. Nach der Verwachsungsgrenze (Zwillingsgrenze) sowie der Morphologie können Zwillinge in weitere Kategorien eingeteilt werden (MASSA, 2002; KOCH, 2004; CAHN, 1954):

Kontaktzwilling (Berührungszwilling): Bei dieser Sonderform eines Reflektionszwillings sind beide Komponenten gerade durch die Zwillingsebene getrennt.

Penetrationszwilling (Durchwachsungszwilling): Beim Penetrationszwilling scheinen sich die Individuen gegenseitig zu durchdringen. Die Verwachsungsgrenze ist irregulär.

Polysynthetischer Zwilling (lamellarer Zwilling): Hier handelt es sich um einen multiplen Zwilling, dessen Zwillingsgrenzen alle parallel verlaufen und eine lamellenartige Domänenstruktur ergeben. Ein häufiger Fall sind sicher Reflektionszwillinge mit mehreren parallel liegenden Zwillingsebenen. Da nach zweimaliger Reflektion wieder das ursprüngliche Individuum erzeugt wird ($m^2 = e$), liegen hier nur zwei Typen von Individuen vor. Die beiden unterscheidbaren Orientierungen treten in alternierender Reihenfolge auf.

Mimetischer Zwilling: Aufgrund der zusätzlichen Symmetrioperation des Zwillingselements werden gelegentlich Zwillingskristalle gefunden, deren Morphologie eine höhere Punktsymmetrie aufweist als strukturell tatsächlich vorhanden. Ein mimetischer Zwilling täuscht daher morphologisch eine höhere Kristallklasse vor.

Betrachtet man die Gitter der Individuen genauer, so fällt oftmals eine kohärente periodische Beziehung zwischen den Komponenten auf; das heißt die überlagerten Gitter weisen teilweise gemeinsame Gitterpunkte auf. Dieses Untergitter², das durch die gemeinsamen Punkte definiert wird, nennt man Zwillingsgitter oder auch *coincidence-site lattice*. Als Messgröße für den „Grad der Überlappung“ der Gitter wird der *Zwillingsindex* i definiert. Er gibt das Zahlenverhältnis von Gitterpunkten im Originalgitter zu Gitterpunkten im Zwillingsgitter an. Wenn beispielsweise jeder dritte Gitterpunkt eines Individuums mit einem entsprechenden des anderen zusammenfällt, so ist der Zwillingsindex $i = 3$.

Unter welchen Voraussetzungen kommt es zur Ausbildung eines Zwillingsgitters? Einen Sonderfall stellt die Situation dar, wenn alle Gitterpunkte einer Komponente auch im Gitter der Zwillingskomponente auftreten, wenn die Gitter also perfekt aufeinander fallen. Dies kann nur dann geschehen, wenn das erzeugende Zwillingselement auch ein Symmetrieelement des *Kristallsystems* ist. Denn das Kristallsystem legt die Metrik des Gitters fest. Wie bereits erwähnt, darf im Sinne eines echten Zwillings die Struktur nach Anwendung der Zwillingsoperation aber nicht mit der ursprünglichen identisch sein. Das Zwillingselement darf also nicht zur *Punktgruppe* (= Kristallklasse) des Individuums gehören! Demnach können solche Zwillinge auch nur in Strukturen auftreten, wo die Punktgruppe eine niedrigere Symmetrie hat als die Symmetrie des zugehörigen Kristallsystems (= Holoedrie). Man unterscheidet daher holoedrische Punktgruppen, die dieselbe Symmetrie wie das Kristallsystem aufweisen, und meroedrische Punktgruppen, welche geringere Symmetrie besitzen und daher solche sog. meroedrischen Zwillinge bilden können.

Dies ist in Abb. 3.1 anhand des monoklinen Kristallsystems veranschaulicht. Die Holoedrie eines monoklinen Gitters ist $2/m$. Monokline Kristalle können die Punktsymmetrie 2 , m oder $2/m$ besitzen. Kristallklasse 2 und m sind meroedrisch, da ihnen Elemente der Holoedrie fehlen, während $2/m$ die holoedrische Kristallklasse ist. Im Beispiel ist eine Struktur mit Symmetrie m realisiert; 2 kann daher als Zwillingselement dienen, das zu einer Überlagerung sämtlicher Gitterpunkte von Individuum 1 und Individuum 2 führt (vollständige Meroedrie).

Tabelle 3.1 führt in einer Übersicht aller meroedrischen Punktgruppen und die möglichen meroedrischen Zwillingsoperationen auf. Für das Beispiel der monoklinen Punkt-

² Das gemeinsame *Untergitter* ist gleichbedeutend mit einer gemeinsamen *Überstruktur*: Da gemeinsame Gitterpunkte nur eine Untermenge der Gitterpunkte eines Individuums darstellen, weist das Untergitter eine größere Periodizität auf als das individuelle Gitter.

3.1 Klassifikation von Zwillingen

Holoedrie (d. Kristallsyst.)	BRAVAIS- Gitter	meroedrische Punktgruppen	Index n	mögliche meroedr. Zwillingoperationen
$\bar{1}$	aP	1	2	$\bar{1}$
$2/m$	mP, mC	2	2	$\bar{1}$
		m	2	$\bar{1}$
mmm	oP, oA, oI, oF	222	2	$\bar{1}$
		$mm2$	2	$\bar{1}$
$4/mmm$	tP, tI	4	4	$\bar{1}, .m., .2.$
		$\bar{4}$	4	$\bar{1}, .m., .2.$
		$4/m$	2	$.m.$
		422	2	$\bar{1}$
		$4mm$	2	$\bar{1}$
		$\bar{4}2m (\bar{4}m2)$	2	$\bar{1}$
$\bar{3}m$	hR	3	4	$\bar{1}, .m., .2$
		$\bar{3}$	2	$.m$
		32	2	$\bar{1}$
		$3m$	2	$\bar{1}$
$6/mmm$	hP	3	8	$\bar{1}, m., 2., .m., .2., ..m., ..2$
		$\bar{3}$	4	$m., .m., ..m$
		321 (312)	4	$\bar{1}, m., ..2 (.2.)$
		$3m1 (31m)$	4	$\bar{1}, m., ..m (.m.)$
		$\bar{3}m1 (\bar{3}1m)$	2	$m..$
		6	4	$\bar{1}, .m., .2.$
		$\bar{6}$	4	$\bar{1}, .m., ..m$
		$6/m$	2	$.m.$
		622	2	$\bar{1}$
		$6mm$	2	$\bar{1}$
$m\bar{3}m$	cP, cI, cF	$\bar{6}2m (\bar{6}m2)$	2	$\bar{1}$
		23	4	$\bar{1}, ..m., ..2$
		$m\bar{3}$	2	$..m$
		432	2	$\bar{1}$
		$\bar{4}3m$	2	$\bar{1}$

Tabelle 3.1: Meroedrische Punktgruppen der Kristallsysteme (in Anlehnung an KOCH, 2004: Die Holoedrie des Kristallsystems Triklin, erste Zeile, wurde von 1 auf $\bar{1}$ korrigiert). (Alle Punktgruppen eines Kristallsystems führt Tab. 2.1 auf S. 8 auf.)

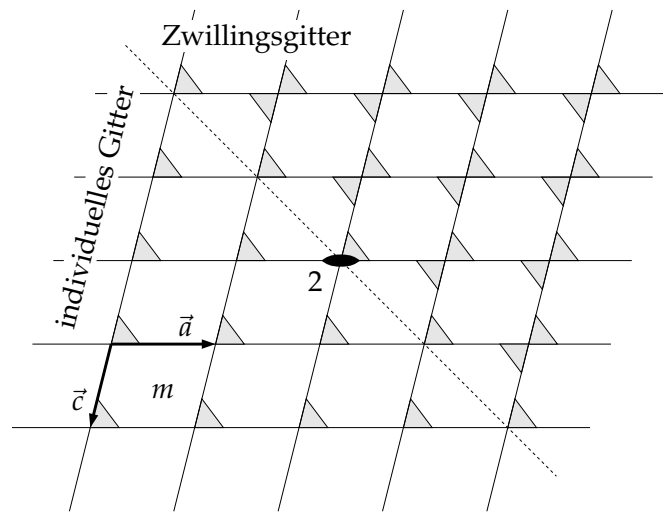


Abbildung 3.1: Skizze eines meroedrischen Kristalls in der monoklinen Kristallklasse (Holoedrie $2/m$). Da das Zwillingsselement 2 Element der Holoedrie ist, decken sich alle Gitterpunkte des zweiten mit denen des ersten Individuums. Die Symmetrie des Zwillingsgitters ($2/m$) ist höher als im individuellen Gitter (m); zum Symmetrieelement m (\vec{a}, \vec{c} -Ebene) kommt also noch die zweizählige Achse hinzu.

gruppe m wird ein Inversionszentrum als Zwillingsselement angegeben. Betrachtet man die Gitter von Abb. 3.1 genau, so erkennt man auch die Inversion als mögliche Zwillingsoperation. Grund für die Nichteindeutigkeit des Zwillingsselements ist der, dass die Inversion aus der Kombination $2 \cdot m$ gebildet werden kann; das Zwillingsgitter enthält mit Zufügen des Zwillingsselements natürlich auch alle Kombinationen mit den ursprünglichen Elementen. In der letzten Spalte von Tab. 3.1 ist daher jeweils nur ein Vertreter für eine charakteristische Verzwillingung angegeben.

Exkurs: Unabhängige Zwillingsselemente und Kosets

Wie erklärt, bilden nicht alle möglichen Zwillingsselemente unterschiedliche Zwillingskristalle. Zur Identifizierung unabhängiger Zwillingsoperationen, die auch verschiedene Zwillingsdomänen erzeugen, existiert ein geeignetes gruppentheoretisches Konzept (GIACOVAZZO, 1994c; FICK, 1988):

Jede meroedrische Punktgruppe G ist als Menge ihrer Symmetrieeoperationen g_i eine Untergruppe der übergeordneten Holoedrie H vom Index n , s. Tab. 3.1. Die Holoedrie H kann daher mit genau n unabhängigen Symmetrieelementen a_i in Kosets $a_i G$ nach G zerlegt werden. Diese Symmetrieelemente stellen die potentiellen Zwillingsselemente bei der meroedrischer

Verzwilligung einer Struktur in der Symmetrie G dar.

$$H = G \cup a_2G \cup a_3G \cup \dots \cup a_nG \quad \text{mit } a_iG = \{a_ig_1, a_ig_2, \dots\} \quad (3.1)$$

Die Kosets überschneiden sich nicht und die Zerlegung ist eindeutig. Die „Koeffizienten“ a_i sind unabhängige Zwillingselemente, weil sie unterschiedliche Kosets in Verbindung mit G erzeugen. Die Kosets entsprechen den möglichen unterschiedlichen Zwillingsgittern. Sie enthalten nach Konstruktion gerade die Symmetrieelemente, die die unterschiedlichen Zwillingsgitter zusätzlich erhalten. Die zugehörigen Zwillingsoptionen a_i sind nicht eindeutig definiert, wie am Beispiel aus Abb. 3.1 beobachtet werden konnte. Ihre Anzahl ist gleich dem Index n , wenn das triviale Element der Identität $e = a_1$ mitgezählt wird, welches gerade das erste Individuum eines Zwillinges reproduziert und kein Zwillingselement im eigentlichen Sinn verkörpert. Es existieren damit genau $n - 1$ unabhängige Zwillingselemente, die zu einer meroedrigen Verzwilligung führen können. Diese sind vollständig durch jeweils einen Vertreter in Tabelle 3.1 aufgeführt. (Anmerkung: Der Index n steht nicht in Zusammenhang mit dem Zwillingindex i , der die Gruppe-Untergruppe-Beziehung in Bezug auf *Translation* charakterisiert! Bei meroedrischer Verzwilligung ist die Translationsgruppe des Zwillingsgitters mit der des individuellen Gitters identisch, der Zwillingindex ist daher immer $i = 1$.)

Zusammenfassend können für Zwillingstypen mit exakter Überlappung von Reflexen die nachfolgenden Definitionen aufgestellt werden. Im englischen Sprachraum wird für derartige Zwillinge die Bezeichnung *TLS* gebraucht (*twin-lattice symmetry*, DONNAY und DONNAY, 1974; LE PAGE *et al.*, 1984).

Meroedrischer Zwilling: In der eben diskutierten meroedrigen Verzwilligung fallen das Zwillingsgitter und die individuellen Gitter zusammen. Dies ist der Fall, wenn ein oder mehrere unabhängige Symmetrieelemente des Kristallsystems nicht in der Punktgruppe der Struktur des Kristalls vorkommen. Eines dieser Elemente wirkt als Zwillingselement.

Lässt sich das Zwillingsgesetz durch ein Inversionszentrum darstellen, so liegt ein meroedrischer Zwilling vom *Typ 1* vor ($\hat{=}$ *razemischer Zwilling*), andernfalls ist er vom *Typ 2*. Zwillinge des Typs 1 lassen sich im Beugungsexperiment ohne Schwierigkeiten strukturell charakterisieren. (Genaueres zu den beiden Typen in Kapitel 3.2.3, S. 70.)

Zwillingindex $i = 1$. (TLS)

Partiell meroedrischer Zwilling: Das Zwillingsgitter beschreibt nur einen Teil der Punkte des individuellen Gitters. Das Zwillingselement kommt daher nicht als

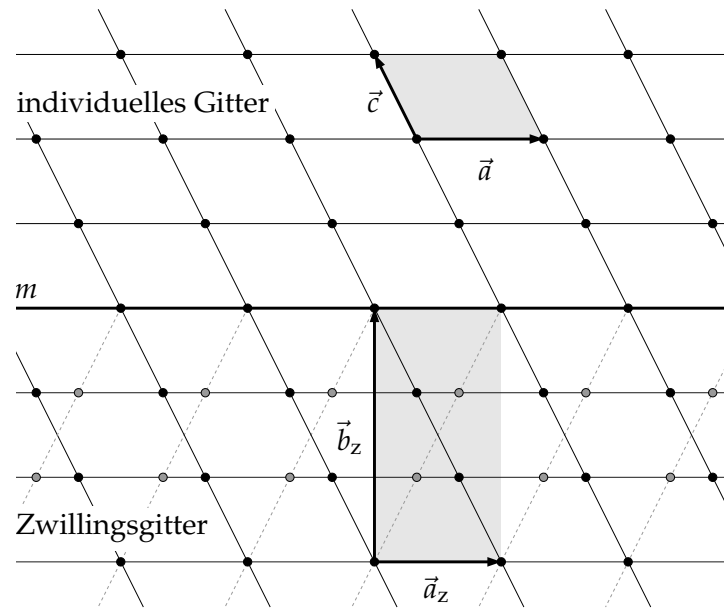


Abbildung 3.2: Ein partiell meroedrischer Zwilling mit Zwillingssebene m . (Vgl. NESPOLO, 2008.)

Symmetrieelement im Kristallsystem vor. Es kann aber eine Superzelle mit höherer Symmetrie gefunden werden, die auch der Elementarzelle des Zwillingsgitters entspricht.

Zwillingsindex $i \geq 1$. (TLS)

Bei einem partiell meroedrischen Zwilling überlappt nur jeder i -te Gitterpunkt der Individuen. Das Volumen der konventionellen Superzelle des Zwillingsgitters ist also um den Faktor i gegenüber dem Zellvolumen des Individuums vergrößert (primitive Zellen angenommen). Ein Beispiel für einen monoklinen Kristall zeigt Abb. 3.2. Die Superzelle, die zum Zwillingsgitter gehört, ist orthorhombisch und wird beschrieben durch $\vec{a}_z = \vec{a}$, $\vec{b}_z = \vec{a} + 3\vec{c}$, $\vec{c}_z = -\vec{b}$. Bezieht man die Anzahl der gemeinsamen Gitterpunkte auf die entsprechende Zahl der Gitterpunkte eines Individuums, so ergibt sich ein Index von $i = 3$. Ein entsprechendes Volumenverhältnis zeigen auch die Elementarzellen.

Ein weiteres Beispiel, das in tetragonalen oder kubischen Kristallen auftreten kann, ist in Abb. 3.3 dargestellt. Sie zeigt die quadratischen Grundflächen zweier Individuen, die um eine senkrechte Achse als Zwillingsachse gegeneinander verdreht sind. Aufgrund der quadratischen Symmetrie kann eine Verdrehung gerade so erfolgen, dass sich Gitterpunkte exakt treffen. Diese Möglichkeit liegt in den zugehörigen pythagoräi-

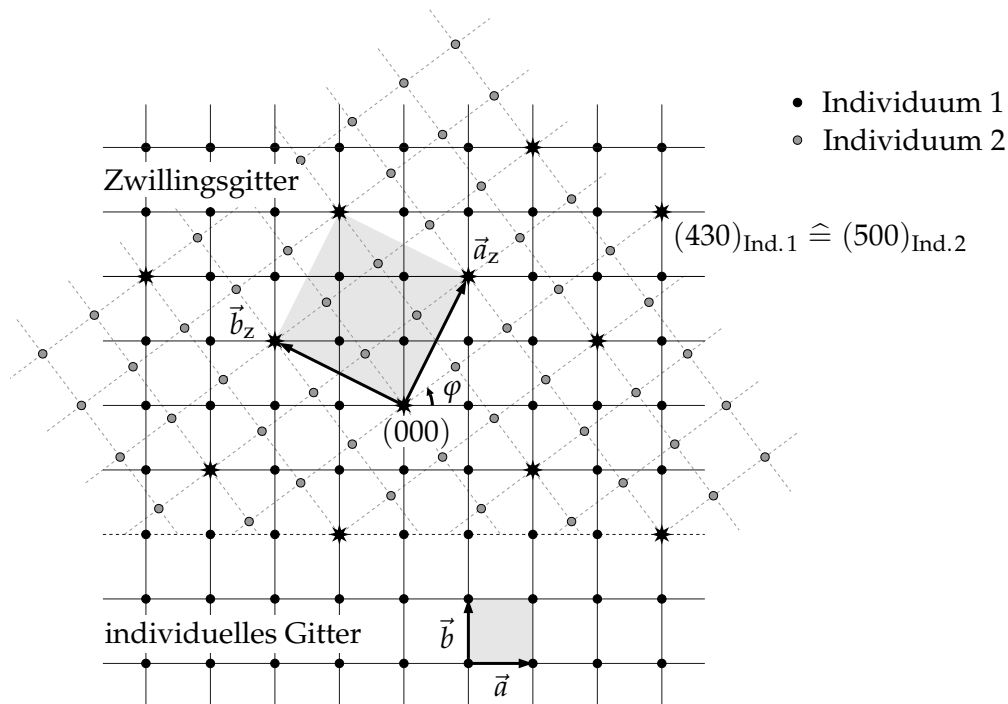


Abbildung 3.3: In dieser Variante der partiellen Meroedrie eines höher symmetrischen, tetragonalen Systems weist die Zwillingsachse parallel zu \vec{c} einen scheinbar willkürlichen Rotationswinkel von $\varphi \approx 36.9^\circ$ auf. Alternativ kommen für diese Verzwillingung auch Zwillings Ebenen in Frage, wie bspw. die (120) Ebene. Die Gitterpunkte des Zwillingsgitters wurden zur Deutlichkeit durch Sterne markiert. (Vgl. GIACOVAZZO, 1994a)

schen Zahlentriplets begründet. Im Beispiel wurde Individuum 2 soweit gedreht, dass sein Punkt (500) auf den Gitterpunkt (430) von Individuum 1 trifft (Ursprung auf Rotationsachse gewählt). Dieser Punkt ist als Stern in der Abbildung mit den entsprechenden Koordinaten gekennzeichnet. Die Koordinaten genügen dem Satz des Pythagoras für ein rechtwinkliges Dreieck: $5^2 = 4^2 + 3^2$. Es ergibt sich ein Rotationswinkel von $\varphi = \tan^{-1}(3/4) \approx 36.9^\circ$. An Stelle einer Rotation kann die abgebildete Verzwillingung symmetriebedingt auch durch Spiegelebenen erzeugt werden, so zum Beispiel durch die (120) oder die (310) Ebene, die durch die Punkte $(0,0,0)$ und $(-2,1,0)$ bzw. $(0,0,0)$ und $(-1,3,0)$ verlaufen. Die Basis des Zwillingsgitters (Stern-Markierungen) setzt sich aus den Vektoren $\vec{a}_z = \vec{a} + 2\vec{b}$, $\vec{b}_z = -2\vec{a} + \vec{b}$ und $\vec{c}_z = \vec{c}$ zusammen. Der Zwillingsindex beträgt $i = 5$, da die Zelle des Zwillingsgitters fünf Gitterpunkte eines Individuums enthält.

Die Analyse möglicher (partiell) meroedrischer Zwillingsgitter, also des *coincidence site lattice*, gibt nicht nur Aufschluss über potentielle Verzwillingungen, sondern spielt

auch in der aktuellen Forschung zu Großwinkel-Korngrenzen in den Materialwissenschaften eine zentrale Rolle: Die am häufigsten anzutreffenden Ausrichtungen zwischen benachbarten Körnern minimieren die Energie der gemeinsamen Grenzfläche. Auch bei Zwillingen ist eine niedrige Grenzflächenenergie an der Zwillingsgrenze die Voraussetzung für ihre Entstehung. Diese Forderung leitet sich aus dem Vergleich der Energiebilanz im Einzelkristall und Zwilling ab. Die Grenzflächenenergie der Zwillingsgrenze bzw. Korngrenze steht direkt mit dem Zwillingsindex i in Zusammenhang: Je kleiner der Index i ist, desto höher ist auch die Punktdichte des *coincidence-site lattice* im Vergleich zum individuellen Gitter, desto dichter liegen also auch die Gitterpunkte, die sich die beiden angrenzenden Gitter an der Grenzfläche teilen, und desto niedriger ist schließlich die Grenzflächenenergie. Aus dieser vereinfachten Betrachtung lässt sich die empirisch bestätigte Regel ableiten, dass meroedrische Verzwillingungen mit kleinem Zwillingsindex i wahrscheinlicher auftreten als solche mit größerem i . Entsprechend weisen auch häufig vorgefundene Großwinkel-Korngrenzen ein *coincidence-site lattice* mit kleinem Index auf; dieser wird hier meist mit dem Symbol Σ angegeben.

Das zweite vorgestellte Beispiel einer partiellen Meroedrie (Abb. 3.3) zeigt den Bezug zu Korngrenzenwinkeln sehr deutlich. Der ausgezeichnete Rotationswinkel von etwa 36.9° wird auch sehr häufig bei Großwinkel-Korngrenzen in typischen metallischen Werkstoffen gefunden (SHACKELFORD, 2005, Kap. 4). Da solche Werkstoffe üblicherweise ein kubisches Gitter aufweisen, erfüllen sie die Symmetrie-Voraussetzungen für die Ausbildung eines derartigen *coincidence-site lattice*. Eine Korngrenze mit einem Winkel von 36.9° ist mit einem Index von $\Sigma = 5$ verbunden und wird daher als $\Sigma 5$ -Korngrenze bezeichnet (SHACKELFORD, 2005, Kap. 4).

Die hier aufgeführten Fälle partiell meroedrischer Verzwillingung sind sehr unterschiedlich. Im ersten Beispiel (Abb. 3.2) wird die mögliche Überlappung von Gitterpunkten durch eine spezielle Metrik realisiert. Hier handelt es sich um einen monoklinen Kristall, dessen Zellparameter zufällig gerade solche Werte aufweisen, dass eine orthorhombische Überstruktur gefunden werden kann. Im zweiten Beispiel einer hochsymmetrischen (tetragonalen) Kristallklasse (Abb. 3.3) liegt das Zwillingsselement in einer Form vor, die sich nicht durch Spiegelung an Flächen der Einheitszelle oder durch gewöhnliche n -zählige Achsen ($\varphi = 2\pi/n$) beschreiben lässt. Scheinbar naheliegendere Zwillingsebenen wie (100) oder (110) sind hier nicht möglich, da sie eine vollständig meroedrische Verzwillingung hervorrufen würden. Die Beispiele sollen verdeutlichen, dass für meroedrische Verzwillingung spezielle Anforderungen an die Metrik und die Ausrichtung der Zwillingsselemente gestellt sind. Für vollständige Meroedrie lassen sich konkret die Kristallsysteme und dafür mögliche Zwillingsselemente angeben, wie in Tab. 3.1 aufgeführt. Beim allgemeineren Fall der partiellen Meroedrie ist eine abstraktere formale Beschreibung der Anforderungen für eine derartige Verzwillingung notwendig. Auf umfassendere Ausführungen wird an dieser Stelle verzichtet³, da die

³ Es sei auf Anh. B verwiesen, wo ein formales Kriterium für partielle Meroedrie abgeleitet wird.

partielle Meroedrie im Hinblick auf Beugungsexperimente von geringerem Interesse ist: Sie verursacht bei der Auswertung, im Gegensatz zur vollständigen Meroedrie, im Allgemeinen kein großes Problem (s. Kap. 3.2.2).

Neben der vollständigen und partiellen Meroedrie, wo sich Gitterpunkte exakt überlagern, sind auch Fälle möglich, bei denen die Überlagerung nur fast oder im Rahmen einer bestimmten Genauigkeit eintritt. Diese *pseudomeroedriscen* Grenzfälle sind experimentell ebenso relevant, da die eingesetzten Diffraktometer immer nur über ein begrenztes Auflösungsvermögen verfügen und somit die Unterscheidung von exakter Meroedrie und Pseudomeroedrie oftmals nicht möglich ist. Zudem ist diese Form der Verzwillingung durchaus häufig anzutreffen. Ändert sich bei einem strukturellen Phasenübergang das Kristallsystem, wobei das Gitter an Symmetrie verliert, so erfolgt die Änderung oft kontinuierlich. Somit bleibt die höhere Symmetrie in der Nähe des Übergangs „nahezu“ erhalten. Wenn sich bei diesem Übergang nun aufgrund des Symmetriebruchs Zwillinge bilden, so fallen deren Gitterpunkte noch „nahezu“ mit dem ursprünglichen Gitter und damit mit den Gittern der anderen Individuen zusammen. Pseudomeroedrische Zwillingsgitter besitzen als Überlagerung der individuellen Gitter nur eine Quasisymmetrie, eine sog. *twin-lattice quasi-symmetry* (TLQS) als Gegenstück zur TLS (DONNAY und DONNAY, 1974; LE PAGE *et al.*, 1984).

Ob die Abweichung zur exakten Meroedrie erkennbar ist, hängt einerseits von der Geräteauflösung und andererseits davon ab, wie stark diese Abweichung ausfällt. Um den Grad der Abweichung zu beschreiben, wird die sog. *Neigung* (*obliquity*) ω des Zwillings verwendet (KOCH, 2004; NESPOLO, 2008):

Pseudomeroedrischer Zwilling: Dieser hat das gleiche Erscheinungsbild wie ein meroedrischer Zwilling. Die überlagerten Gitterpunkte laufen allerdings von der gemeinsamen Ebene/Achse ausgehend allmählich auseinander, wie Abb. 3.4a zeigt. Der Öffnungswinkel wird durch die Zwillingsneigung ω charakterisiert. (Im echt meroedriscen Grenzfall ist $\omega = 0$.) Bei einem Reflektionszwilling (vgl. Abb. 3.4b) wird ω als Winkel zwischen der Flächennormalen der Zwillingsebene und jener Netzlinie definiert, die beinahe mit der Flächennormalen zusammenfällt. Für einen Rotationszwilling (vgl. Abb. 3.4a) gibt ω den Winkel zwischen der Zwillingssachse $[uvw]$ und der Flächennormalen der Netzebene an, die fast senkrecht zu $[uvw]$ steht (KOCH, 2004).

Zwillingsindex $i = 1$, Neigung $\omega > 0$ (TLQS).

Partiell pseudomeroedrischer Zwilling: Wie beim pseudomeroedriscen Zwilling überlagern sich Gitterpunkte hier nur annähernd, bedingt durch eine vorhandene Neigung ω . Es fällt jedoch nur jeder i -te Gitterpunkt in die unmittelbare Nähe eines anderen. (Vgl. Abb. 3.4b, $i = 3$.)

Zwillingsindex $i \geq 1$, Neigung $\omega > 0$ (TLQS).

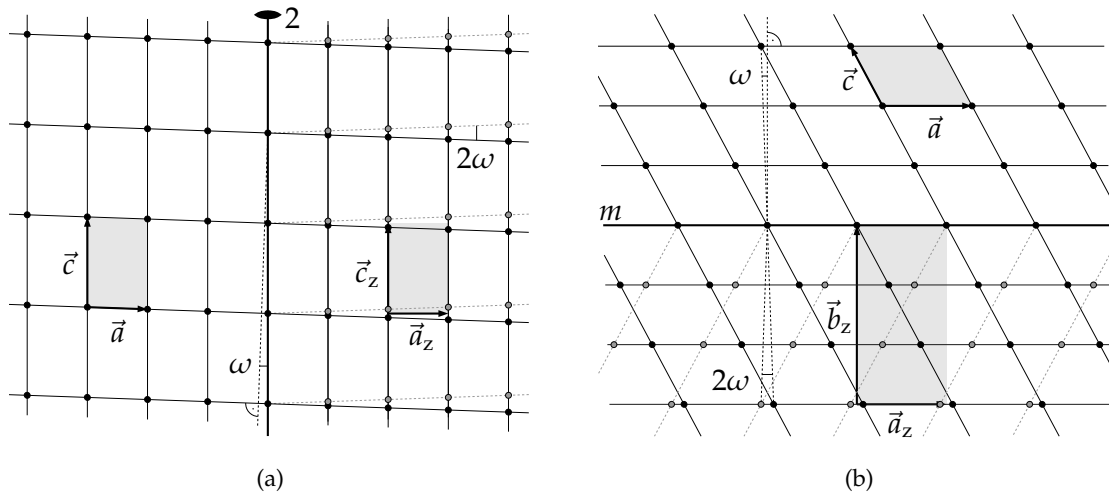


Abbildung 3.4: Pseudomeroedrische (a) und partiell pseudomeroedrische Verzwillingung (b). Teilbild a demonstriert die Bestimmung der Neigung ω für einen Rotationszwilling, Teilbild b für einen Reflektionszwilling. Man erkennt, dass die Gitterpunktpaare mit dem Öffnungswinkel 2ω auseinanderlaufen. Die Neigung ω beträgt in beiden Fällen 2° . Experimentell lassen sich solche Neigungen noch sehr gut auflösen.

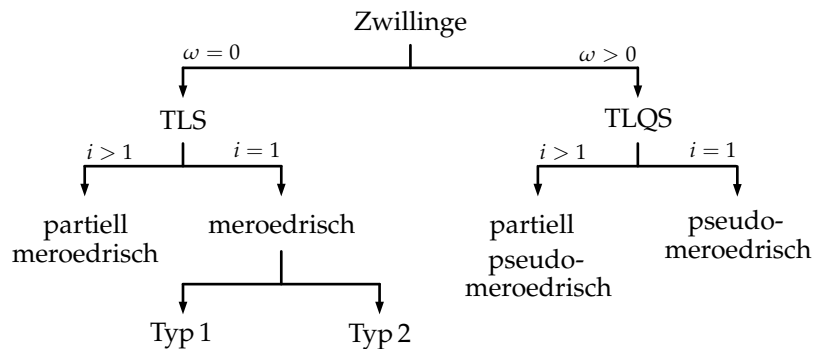


Abbildung 3.5: Schema zur Zwillingklassifizierung anhand von Parametern, die für Beugungsexperimente relevant sind: Neigung ω , Zwillingsindex i und Typ. (GIACOVAZZO, 1994a)

Wie sich ein Zwilling nun im Beugungsexperiment verhält, hängt im Résumé von der Neigung ω ($\omega = 0$: echte Meroedrie, $\omega > 0$: Pseudomeroedrie), dem Zwillingsindex i ($i = 1$: Vollständige Meroedrie, $i > 1$: Partielle Meroedrie) und gegebenenfalls vom Typ des Zwillings (Wirkung des Typs s. Kap. 3.2.3, S. 70) ab. Eine Klassifizierung der Zwillinge nach diesen für die Diffraktion relevanten Kriterien ist in Abb. 3.5 skizziert.

Zwillinge ohne besondere Gitterüberlappung ($\omega \gg 0$) werden hier nicht weiter berücksichtigt.

3.2 Beugungsbild eines Zwillings

Wie in Kap. 2.3 erklärt, sind Informationen über das reale Gitter bei Strukturuntersuchungen durch Beugungsmethoden nicht direkt zugänglich. Daher müssen die diskutierten Eigenschaften von Zwillingen im realen Gitter nun auf das Beugungsbild, die direkte Observable bei der Diffraktion, transferiert werden.

3.2.1 Reziprokes Zwillingsgesetz

Charakteristisch für einen Zwilling ist nach der eingangs gegebenen Definition (S. 52) die spezielle Orientierung der Domänen zueinander, die sich dadurch auszeichnet, dass einige Netzebenen in beiden Domänen gleich ausgerichtet sind. Wie sich aus der BRAGG-Bedingung ergibt, existieren damit aber auch Reflexe unterschiedlicher Domänen, die in derselben Beugungsrichtung beobachtet werden. Haben Individuum 1 und Individuum 2 zum Beispiel die Ebenen $(110)_1$ und $(\bar{1}\bar{1}0)_2$ als Zwillingssebene gemeinsam, so überlagern sich auch ihre Reflexe 110_1 und $\bar{1}\bar{1}0_2$ exakt, da für beide der gleiche Netzebenenabstand $d(110_1) = d(\bar{1}\bar{1}0_2)$ bei paralleler Orientierung ihrer Netzebenen-scharen auftritt. In anderen Worten ausgedrückt: Die spezielle gegenseitige Lage der realen Gitter findet sich auch in den reziproken Gittern wieder, deren Punkte die Reflexe repräsentieren. Werden also Punkte der reziproken Gitter durch das Zwillingsgesetz \mathbf{T}^* im reziproken Raum aufeinander abgebildet, so überlagern sich die zugehörigen Reflexe. Die reziproke Variante der Zwillingsmatrix \mathbf{T}^* kann konkret aus \mathbf{T} abgeleitet werden, wie im Folgenden gezeigt wird.

Die Transformation zwischen realem und reziprokem Raum ist zunächst gegeben durch

$$\vec{a} = V(\vec{b}^* \times \vec{c}^*), \quad \vec{b} = V(\vec{c}^* \times \vec{a}^*), \quad \vec{c} = V(\vec{a}^* \times \vec{b}^*), \quad (3.2a)$$

$$\vec{a}^* = \frac{1}{V}(\vec{b} \times \vec{c}), \quad \vec{b}^* = \frac{1}{V}(\vec{c} \times \vec{a}), \quad \vec{c}^* = \frac{1}{V}(\vec{a} \times \vec{b}), \quad (3.2b)$$

wobei die realen und reziproken Basisvektoren in der Form

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \\ \vec{c} \end{pmatrix} \quad \text{bzw.} \quad \mathbf{A}^* = \begin{pmatrix} \vec{a}^* \\ \vec{b}^* \\ \vec{c}^* \end{pmatrix} \quad (3.3)$$

zusammengefasst werden können. Die einspaltigen Matrizen \mathbf{A} und \mathbf{A}^* enthalten in dieser Schreibweise die Basisvektoren. Die Koordinatentransformation von der Basis

\mathbf{A}^* zur Basis \mathbf{A} kann so durch eine Matrix \mathbf{G} dargestellt werden: $\mathbf{A} = \mathbf{G}\mathbf{A}^*$. Zur Herleitung der einzelnen Komponenten von \mathbf{G} wird folgende Überlegung angestellt:

Ein beliebiger Vektor \vec{r} hat in der Basis \mathbf{A} die Koordinaten x, y, z (Gl. 3.4a). Die einzelnen Koordinaten können durch skalare Multiplikation von \vec{r} mit den zur Basis \mathbf{A} reziproken Basisvektoren \vec{a}^*, \vec{b}^* bzw. \vec{c}^* gemäß Gl. 3.4b gewonnen werden. Dies beruht auf der speziellen Eigenschaft von Basis und reziproker Basis, die in Gleichung 3.5 aufgeführt ist und direkt aus den Definitionen der reziproken Basis (Gl. 3.2b) abgeleitet werden kann. So gilt beispielsweise $\vec{r} \cdot \vec{a}^* = (x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c}) \cdot \vec{a}^* = x$. In analoger Weise wird ein beliebiger reziproker Vektor \vec{r}^* definiert (Gln. 3.4c, 3.4d).

$$\vec{r} = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c}, \quad (3.4a)$$

$$\vec{r} = (\vec{r} \cdot \vec{a}^*)\vec{a} + (\vec{r} \cdot \vec{b}^*)\vec{b} + (\vec{r} \cdot \vec{c}^*)\vec{c}, \quad (3.4b)$$

$$\vec{r}^* = x^*\vec{a}^* + y^*\vec{b}^* + z^*\vec{c}^*, \quad (3.4c)$$

$$\vec{r}^* = (\vec{r}^* \cdot \vec{a})\vec{a}^* + (\vec{r}^* \cdot \vec{b})\vec{b}^* + (\vec{r}^* \cdot \vec{c})\vec{c}^*, \quad (3.4d)$$

$$\vec{e}_i \cdot \vec{e}_j^* = \delta_{ij} \quad \text{mit} \quad \vec{e}_1 = \vec{a}, \quad \vec{e}_2 = \vec{b}, \quad \vec{e}_3 = \vec{c}. \quad (3.5)$$

Ersetzt man nun den allgemeinen Vektor \vec{r} in Gl. 3.4b durch die spezifischen Vektoren $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$, so erhält man (GIACOVAZZO, 1994a):⁴

$$\vec{a}^* = (\vec{a}^* \cdot \vec{a}^*)\vec{a} + (\vec{a}^* \cdot \vec{b}^*)\vec{b} + (\vec{a}^* \cdot \vec{c}^*)\vec{c}, \quad (3.6a)$$

$$\vec{b}^* = (\vec{b}^* \cdot \vec{a}^*)\vec{a} + (\vec{b}^* \cdot \vec{b}^*)\vec{b} + (\vec{b}^* \cdot \vec{c}^*)\vec{c}, \quad (3.6b)$$

$$\vec{c}^* = (\vec{c}^* \cdot \vec{a}^*)\vec{a} + (\vec{c}^* \cdot \vec{b}^*)\vec{b} + (\vec{c}^* \cdot \vec{c}^*)\vec{c}, \quad (3.6c)$$

Durch analoge Ersetzung von \vec{r}^* in Gl. 3.4d durch $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ erhält man entsprechend (GIACOVAZZO, 1994a):⁵

$$\vec{a} = (\vec{a} \cdot \vec{a})\vec{a}^* + (\vec{a} \cdot \vec{b})\vec{b}^* + (\vec{a} \cdot \vec{c})\vec{c}^*, \quad (3.7a)$$

$$\vec{b} = (\vec{b} \cdot \vec{a})\vec{a}^* + (\vec{b} \cdot \vec{b})\vec{b}^* + (\vec{b} \cdot \vec{c})\vec{c}^*, \quad (3.7b)$$

$$\vec{c} = (\vec{c} \cdot \vec{a})\vec{a}^* + (\vec{c} \cdot \vec{b})\vec{b}^* + (\vec{c} \cdot \vec{c})\vec{c}^*. \quad (3.7c)$$

⁴ Die Vektoren $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ haben bei der Darstellung in der realen Basis $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ Koordinaten mit der Einheit $[x] = [\vec{a}^* \cdot \vec{a}^*] = \text{\AA}^{-2}$.

⁵ Die Koordinaten haben hier die Einheit $[x^*] = [\vec{a} \cdot \vec{a}] = \text{\AA}^2$.

Aus den Gleichungen 3.6 lässt sich \mathbf{G}^* , aus den Gleichungen 3.7 die Matrix \mathbf{G} ablesen:

$$\mathbf{A}^* = \mathbf{G}^* \mathbf{A} = \begin{pmatrix} \vec{a}^* \cdot \vec{a}^* & \vec{a}^* \cdot \vec{b}^* & \vec{a}^* \cdot \vec{c}^* \\ \vec{b}^* \cdot \vec{a}^* & \vec{b}^* \cdot \vec{b}^* & \vec{b}^* \cdot \vec{c}^* \\ \vec{c}^* \cdot \vec{a}^* & \vec{c}^* \cdot \vec{b}^* & \vec{c}^* \cdot \vec{c}^* \end{pmatrix} \mathbf{A}, \quad (3.8)$$

$$\mathbf{A} = \mathbf{G} \mathbf{A}^* = \begin{pmatrix} \vec{a} \cdot \vec{a} & \vec{a} \cdot \vec{b} & \vec{a} \cdot \vec{c} \\ \vec{b} \cdot \vec{a} & \vec{b} \cdot \vec{b} & \vec{b} \cdot \vec{c} \\ \vec{c} \cdot \vec{a} & \vec{c} \cdot \vec{b} & \vec{c} \cdot \vec{c} \end{pmatrix} \mathbf{A}^*, \quad (3.9)$$

$$\mathbf{G}^* = \mathbf{G}^{-1}. \quad (3.10)$$

Die Matrix \mathbf{G} ist für unterschiedlichste geometrische Berechnungen in der zugrunde liegenden Basis von großer Bedeutung, sie wird auch als *geometrische Matrix* bezeichnet (vgl. Anhang B). Die Transformationsmatrizen \mathbf{G}^* (Basistransformation $\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{A}^*$) und deren Inverses \mathbf{G} (Basistransformation $\mathbf{A}^* \rightarrow \mathbf{A}$) lassen sich durch dyadische Produkte darstellen:

$$\mathbf{G}^* = \begin{pmatrix} \vec{a}^* \\ \vec{b}^* \\ \vec{c}^* \end{pmatrix} (\vec{a}^* \ \vec{b}^* \ \vec{c}^*) \quad \text{bzw.} \quad \mathbf{G} = \begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \\ \vec{c} \end{pmatrix} (\vec{a} \ \vec{b} \ \vec{c}) \quad (3.11)$$

Mit Hilfe der Basistransformation zwischen realem und reziprokem Raum kann auch der Zusammenhang zwischen der Zwillingsmatrix im realen Raum \mathbf{T} und der entsprechenden im reziproken Raum \mathbf{T}^* hergestellt werden. Für die reale Basis \mathbf{A}_z bzw. die reziproke Basis \mathbf{A}_z^* des Individuums z gilt:⁶

$$\mathbf{A}_{z+1} = \mathbf{T} \mathbf{A}_z, \quad (3.12)$$

$$\mathbf{A}_{z+1}^* = \mathbf{T}^* \mathbf{A}_z^*, \quad (3.13)$$

$$\mathbf{A}_z^* = \mathbf{G}^* \mathbf{A}_z, \quad (3.14)$$

$$\mathbf{A}_{z+1}^* = \mathbf{G}^* \mathbf{A}_{z+1} = \mathbf{G}^* \mathbf{T} \mathbf{A}_z = \mathbf{G}^* \mathbf{T} (\mathbf{G}^*)^{-1} \mathbf{A}_z^* = \mathbf{G}^* \mathbf{T} \mathbf{G} \mathbf{A}_z^*, \quad (3.15)$$

Damit ergeben sich folgende Umrechnungen zwischen der Zwillingsmatrix \mathbf{T} und der Zwillingsmatrix \mathbf{T}^* im reziproken Raum:

$$\mathbf{T}^* = \mathbf{G}^* \mathbf{T} \mathbf{G}, \quad (3.16)$$

$$\mathbf{T} = \mathbf{G} \mathbf{T}^* \mathbf{G}^*. \quad (3.17)$$

Bei Zwillingskristallen, deren Zwillingsgesetz \mathbf{T} eine meroedrische bzw. partiell meroedrische Verzwillingung bewirkt, zeigen auch die reziproken Gitter, die über \mathbf{T}^* in Verbindung stehen, eine meroedrische bzw. partiell meroedrische Überlagerung; es treten

⁶ Wie beschrieben gibt es im Allgemeinen mehr als zwei Individuen z .

gemeinsame Reflexe der Individuen auf. (Entsprechend äußert sich auch die Pseudomeroedrie in einer annähernden Überlagerung der reziproken Gitter; einige Reflexe der Individuen fallen annähernd aufeinander.)

Bei einem nicht meroedrigen oder partiell meroedrigen Zwilling können die individuellen Gitter aus den experimentell gewonnenen Beugungsbildern erkannt werden und sind in der Regel klar von Auslöschungen eines möglichen übergeordneten Gitters (Zwillingsgitter) zu unterscheiden. Zur richtigen Identifikation dieser Zwillingstypen reichen daher meist bereits die Reflexpositionen aus; der Zwilling kann dann korrekt behandelt werden. Eine ermittelte reziproke Zelle \mathbf{A}_z^* und die zugehörige Zwillingsmatrix \mathbf{T}^* können mit Hilfe der hier aufgestellten Gleichungen 3.2a und 3.17 in die reale Basis \mathbf{A}_z und die reale Zwillingsmatrix \mathbf{T} umgerechnet werden.

3.2.2 Zerlegung überlagerter Intensität

Bei vollständiger Meroedrie kann die Verzwillingung auf diesem Niveau noch nicht erkannt werden; sämtliche Reflexe der individuellen Gitter fallen exakt aufeinander. Allein die einzelnen Intensitäten unterscheiden sich von der einkristallinen Form der untersuchten Struktur. Da die Reflexintensitäten im Beugungsbild direkt mit der atomaren Struktur innerhalb der Elementarzelle verbunden sind, muss hier noch einmal die Ableitung aus den interferierenden atomaren Streubeiträgen rekapituliert werden (s. Gl. 2.23, S. 19). Bei einem Einkristall setzt sich die Intensität des Reflexes hkl aus den reflektierten Teilwellen der Atome j mit Relativkoordinaten x_j, y_j, z_j zusammen:

$$I_{hkl} = |F_{hkl}|^2 = \left| \sum_j f_j \cdot e^{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)} \right|^2.$$

Hier wird noch einmal deutlich, dass jedes Atom j einen Streubeitrag $f_j \cdot e^{i\phi_j}$ liefert, der zwar dem Betrage nach (f_j) für jedes Element definiert ist, dessen Phase (ϕ_j) aber von den Atomkoordinaten \vec{r}_j abhängt. Es kommt zur phasenabhängigen Interferenz der verschiedenen Teilwellen der Röntgenstrahlung, die von den einzelnen Atomen j gestreut werden.

Die Summe über den Laufindex j erstreckt sich auf alle Atome in der Elementarzelle. In der Beobachtungsrichtung eines Reflexes hkl ist die LAUE-/BRAGG-Gleichung erfüllt; die Streuamplituden F_{hkl} , die von benachbarten Zellen stammen, befinden sich daher alle in Phase. Streubeiträge einzelner Zellen fließen also mit gleichen Beiträgen additiv in die gesamte Streuamplitude \hat{F}_{hkl} ein, so dass $\hat{F}_{hkl} = nF_{hkl}$ gilt, mit n der Anzahl streuender Elementarzellen. (Um eine Unabhängigkeit von der individuellen Probe zu erreichen, werden die Streufaktoren üblicherweise auf den Beitrag *einer* Zelle normiert.)

Anders ist dies bei einem Zwillingskristall, wenn sich Streubeiträge der Zellen unterschiedlicher Individuen überlagern. Ihre Phasen unterscheiden sich schon aufgrund der unterschiedlichen Orientierung der Zellen. Für eine korrekte Beschreibung der

Überlagerung von Zwillingsreflexen ist daher zunächst zu prüfen, ob die Beiträge der Individuen tatsächlich interferieren (Gl. 3.18a) oder aber aus unabhängigen Streuprozessen stammen (Gl. 3.18b):

$$\tilde{I}_a = \left| \sum_z \alpha_z \sum_j f_j \cdot e^{2\pi i (hx_{j,z} + ky_{j,z} + lz_{j,z})} \right|^2 = \left| \sum_z \alpha_z F_z \right|^2 \quad (3.18a)$$

$$\neq \quad \tilde{I}_b = \sum_z \alpha_z \left| \sum_j f_j \cdot e^{2\pi i (hx_{j,z} + ky_{j,z} + lz_{j,z})} \right|^2 = \sum_z \alpha_z |F_z|^2 = \sum_z \alpha_z I_z, \quad (3.18b)$$

wobei die überlagerten Intensitäten, die sich aus verschiedenen Beiträgen F_z einzelner Individuen z zusammensetzen, mit einer Tilde markiert sind. Die Volumenanteile α_z gewichten die Beiträge der Individuen z . Entscheidend bei der Berechnung ist, in welcher Reihenfolge der Betrag und die Summe über die Beiträge der einzelnen Individuen z gebildet wird. Im Fall von \tilde{I}_b würden alle Streueignisse für jedes Individuum separat registriert und damit die individuellen Intensitäten dem Betrage nach aufaddiert. Im Fall \tilde{I}_a würde die Streuung in unterschiedlichen Domänen kein separates Ereignis darstellen, die individuellen Streubeiträge würden miteinander interferieren. Die Beiträge könnten sich je nach Phasenlage sogar auslöschen.

Ob es zu interferierenden Beiträgen der Domänen kommt, hängt von der Größe des Kohärenzvolumens V_k im Verhältnis zum Domänenvolumen V_D ab. Das Kohärenzvolumen V_k setzt sich lateral aus der Kohärenzfläche F_k und in Ausbreitungsrichtung des Röntgenstrahls aus der Kohärenzlänge d_k zusammen, vgl. Abb. 3.6. Nur innerhalb des Kohärenzvolumens können Interferenzeffekte auftreten (DEMTRÖDER, 2002).

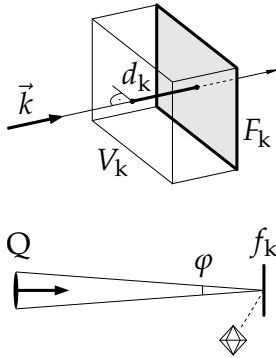


Abbildung 3.6: Konstruktion des Kohärenzvolumens $V_k = d_k F_k$ einer Strahlungsquelle. Die Kohärenzlänge d_k ergibt sich aus der spektralen Linienbreite $\Delta\nu$ über die Kohärenzzeit t_k und aus der Lichtgeschwindigkeit c als $d_k = ct_k = \frac{c}{\Delta\nu}$. Die laterale Kohärenz kann über den Öffnungswinkel φ abgeschätzt werden, unter dem die Strahlungsquelle Q von der Probe aus erscheint: $f_k = \lambda / (2 \sin \varphi)$ und $F_k \approx f_k^2$. (Vgl. LAUTERBORN *et al.*, 1993; DEMTRÖDER, 2002.)

Das Kohärenzvolumen kann aber auch durch die Kohärenz des Gitters beschränkt sein, falls diese kleiner als die Kohärenzausdehnung der Strahlung ist: Das Kohärenzvolumen des Gitters gibt an, in welchem Bereich die notwendige Translationssymme-

trie erhalten ist.⁷ Zur Abschätzung, welche Beziehung verwendet werden muss, empfiehlt sich folgende Fragestellung: Ist die charakteristische Kohärenzlänge in Gitter und Strahlung größer (Gl. 3.18a) oder kleiner (Gl. 3.18b) als die Ausdehnung der Zwillingsdomänen?⁸

In den meisten Kristallen übersteigt die Größe der Zwillingsdomänen die Kohärenzlänge. Somit addieren sich die Streubeiträge der einzelnen Individuen bei Reflexüberlagerung gemäß Gl. 3.18b. Diese Variante wurde 1971 erstmals von PRATT *et al.* (1971) bei einem Zwilling mit zwei Domänen benutzt. Aber auch die alternative Variante nach Gl. 3.18a fand ihre Anwendung, so beispielsweise bei HAWTHORNE (1974). Die Diskussion um die korrekte Methode der Datenbehandlung wurde *de facto* von JAMESON (1982) beigelegt, dessen Routinen auf Gl. 3.18b beruhen und in anerkannte heutige Programme integriert sind (bspw. bei SHELDRIK, 1997a). In seiner Argumentation bezieht sich JAMESON darauf, dass die Methode 3.18a zu einer Verfeinerung einer Fehlordnungsstruktur führen würde. Wie hier bei der Ableitung der Gleichungen 3.18a und 3.18b gezeigt werden konnte, ist die entscheidende Frage aber, ob verschiedene Domänen innerhalb des Kohärenzbereichs liegen. Die für diesen Fall entstehende Interferenz der Domänenbeiträge ist offensichtlich äquivalent zur Interferenz von Fehlordnungseiträgen. Der Ansatz von HAWTHORNE (1974) ist daher nicht grundsätzlich auszuschließen, auch wenn dieser von aktuellen Programmen nicht mehr aufgegriffen wird. Die korrekte Variante ist konkret von Experiment und Probe abhängig – vor allem von der Größenskala der Domänenstruktur.

Im Weiteren wird die übliche Summierung 3.18b nach JAMESON behandelt. Der nahezu ausschließliche Gebrauch dieser Methode bei Zwillingsuntersuchungen der letzten Jahrzehnte belegt zumindest empirisch, dass sie in der Regel zu zufriedenstellenden Ergebnissen führt.

Eine einfache Möglichkeit zur Ermittlung der Einzelintensitäten stellt das sog. *Detwinning* dar (JAMESON, 1982; GIACOVAZZO, 1994a). Zur Veranschaulichung soll ein Zwilling mit zwei Domänen betrachtet werden. Die gemessene Intensität \tilde{I} eines überlagerten Reflexes setzt sich aus den Beträgen I_{hkl} und I_{mno} zusammen. Zwischen den reziproken Vektoren hkl und mno besteht die algebraische Beziehung $mno = \mathbf{T}^* hkl$ mit dem reziproken Zwillingsgesetz \mathbf{T}^* .

$$\tilde{I}_{hkl} = \alpha I_{hkl} + (1-\alpha) I_{mno}, \quad (3.19)$$

$$\tilde{I}_{mno} = \alpha I_{mno} + (1-\alpha) I_{hkl}. \quad (3.20)$$

Da das Kristallvolumen nur in zwei Anteile α_z unterteilt ist, gilt $\alpha_1 = \alpha$ und $\alpha_2 = (1-\alpha)$. Die Indizierung hkl der gemischten Reflexe \tilde{I}_{hkl} richtet sich hier nach dem ersten Indi-

⁷ Innerhalb des Kohärenzvolumens des Gitters ändert sich die Phase reflektierter Teilwellen um weniger als $\pm\pi$. Entsprechend ändert sich im Kohärenzvolumen der Strahlung die Phase von Wellenkomponenten um weniger als $\pm\pi$.

⁸ Die Formulierung 3.18a ist äquivalent zur Beschreibung einer Fehlordnung. Hier wird über die unterschiedlichen Strukturen z summiert, die statistisch verteilt in den einzelnen Zellen auftreten.

viduum. Dieses Gleichungssystem kann nach den gesuchten Intensitäten I_{hkl} und I_{mno} aufgelöst werden:

$$I_{hkl} = \tilde{I}_{hkl} + \frac{\alpha}{1-2\alpha}(\tilde{I}_{hkl} - \tilde{I}_{mno}), \quad (3.21)$$

$$I_{mno} = \tilde{I}_{mno} + \frac{\alpha}{1-2\alpha}(\tilde{I}_{mno} - \tilde{I}_{hkl}). \quad (3.22)$$

Eine analoge Zerlegung ist auch allgemeiner für multiple Zwillinge möglich. Die Nachteile dieser Methode sind naheliegend: Der Volumenanteil α muss zunächst bekannt sein und steht der anschließenden Strukturverfeinerung nicht als Parameter zur Verfügung. Außerdem lässt sich der Grenzfall $\alpha = 0.5$ nicht beschreiben, dem sich reale Kristalle häufig annähern. Je näher α an den Wert 0.5 kommt, um so größer werden die numerischen Fehler $\Delta I \sim 1/(1-2\alpha)^2 \cdot \Delta\alpha$. Es existieren jedoch verschiedene Verfahren zur Bestimmung von α mittels statistischer Methoden (BRITTON, 1972; STANLEY, 1972; REES, 1982; YEATES, 1988). Damit liefert Detwinning einen unverzwilligten Datensatz I_{hkl} , der beispielsweise für direkte Methoden oder für eine PATTERSON-Synthese zur Bestimmung eines Strukturmodells herangezogen werden kann. Schließlich gibt es auch für den Grenzfall $\alpha \approx 0.5$ ähnliche, adaptierte Methoden (VAN DER SLUIS, 1989, mit Ref. darin).

Für die Strukturverfeinerung selbst sollte allerdings ein Algorithmus gewählt werden, der die Volumenanteile α_z in die Verfeinerung mit einbezieht. Nur dadurch ist eine einheitliche und konsistente Fehlerabschätzung für α_z möglich (z. B. Korrelation mit anderen Parametern), was sich auch empirisch in deutlich besseren Ergebnissen zeigt (JAMESON, 1982). Dazu wird bei der Verfeinerung direkt die beobachtete Intensität des Zwillings \tilde{I} mit Hilfe von Gleichung 3.18b modelliert. Welche Reflexe sich überlagern, ist durch das Zwillingsgesetz bekannt. Da die Volumenanteile α_z nicht unabhängig voneinander sind, kann die Anzahl dieser Freiheitsgrade noch um eins reduziert werden:

$$\alpha_n = 1 - \sum_{z=1}^{n-1} \alpha_z \quad \text{bei } n \text{ Zwillingsdomänen.} \quad (3.23)$$

Bei *partieller Meroedrie* oder *Pseudomeroedrie* kann ein Vergleich der Reflexe, die sich nicht überlagern, dazu benutzt werden, um die Volumenanteile der Individuen zu bestimmen. Wenn Reflex hkl von Individuum 1 separat mit der Intensität $I_{hkl,1}$ gemessen werden kann, so ist der entsprechende Reflex auch bei den anderen Individuen allein stehend zu beobachten. Die Volumenanteile verhalten sich wie die Intensitäten: $\alpha_1/\alpha_2 = I_{hkl,1}/I_{hkl,2}$. Für einen Zwillings mit zwei Komponenten $\alpha_1 = \alpha$ und $\alpha_2 = 1-\alpha$ ergibt sich $\alpha = I_{hkl,1}/(I_{hkl,1} + I_{hkl,2})$. Die korrekte Intensitätszerlegung ist bei diesen Zwillings-typen daher unproblematisch. Ein pseudomeroedrisher Zwillings lag auch bei der in Kap. 7.3 – 7.5 vorgestellten Strukturuntersuchung an $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ vor.

3.2.3 Vorgetäuschte Symmetrie

Natürlich steht vor der eben beschriebenen Zerlegung der Intensitäten im Rahmen der Strukturverfeinerung das Problem, eine Verzwillingung überhaupt zu erkennen. Bei der Verwendung von Punktdetektoren können selbst nicht meroedrische Verzwillingungen übersehen werden, da bei dieser Methode der reziproke Raum immer nur entlang von Linien gescannt werden kann. Flächendetektoren dagegen erfassen den untersuchten Bereich des reziproken Raums lückenlos, so dass nicht meroedrische Zwillinge in der Regel erkannt werden; die Nachweisbarkeit der Verzwillingung hängt im Wesentlichen von der Neigung ω ab (vgl. S. 61).

Die Erkennung einer *meroedrischen* Verzwillingung ist in keinem Fall ein triviales Problem. Meist wird man eine Verzwillingung erst dann in Betracht ziehen, wenn die Strukturlösung wider Erwarten keine sinnvollen Ergebnisse liefert oder unsinnige Auslöschungsregeln vorliegen.

Im Beugungsbild einer Kristallstruktur sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe wieder zu finden – ergänzt um die Inversionssymmetrie (sofern diese in der Struktur nicht bereits vorhanden ist) und reduziert um die translationshaltigen Komponenten⁹. Dass das Beugungsbild einer Struktur stets Inversionssymmetrie zeigt, ist auf das FRIEDEL'sche Gesetz zurückzuführen: So gilt im Beugungsbild $I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} = I_{hkl}$ (Gl. 2.25, S. 20). Die beobachtete Punktsymmetrie des Beugungsbilds einer Struktur wird als LAUE-Symmetrie bezeichnet. Danach werden die LAUE-Klassen definiert, die die Symmetrie im Beugungsbild spezifizieren: Sie entsprechen der Kristallklasse der Struktur ergänzt um das Symmetrieelement der Zentrosymmetrie. Nur azentrische Kristallklassen unterscheiden sich von ihrer LAUE-Klasse.

Das Beugungsbild eines *Zwillingsgitters* enthält zusätzlich das Zwillingselement a_z und alle Kombinationen mit den ursprünglichen Elementen (Koset $a_z G$ nach Exkurs, S. 56). Dadurch scheint die LAUE-Symmetrie des Kristalls erhöht zu sein; diese Symmetrie entspricht bei einem meroedrischen Zwilling der Holoedrie des Kristallsystems. (Tabelle 3.1, S. 55, führt die Holoedrie aller Kristallklassen auf, die als Kristallklasse nicht bereits mit ihrer Holoedrie identisch sind.) Ohne Kenntnis der Verzwillingung wird man daher die Kristallstruktur in einer falschen Raumgruppe zu lösen versuchen.

Damit ergibt sich ein Sonderfall für Meroedrie vom *Typ 1*: Wenn das Zwillingselement einer azentrischen Kristallstruktur ein Inversionszentrum ist (razemischer Zwilling), so unterscheidet sich das Beugungsbild des Zwillings nicht von dem des Einzelkristalls. Als Konsequenz lassen sich die gefundenen überlagerten Intensitäten \tilde{I}_{hkl} auch als Einzelintensitäten I_{hkl} behandeln, so als würde tatsächlich ein einzelner Kristall vorliegen. Eine direkte Strukturlösung und -verfeinerung ist möglich. Aufgrund dieser Beobachtung werden die meroedrischen Zwillinge in Typ 1 und Typ 2 eingeteilt, wie in Kap. 3.1 (S. 57) definiert. Im Gegensatz zu Zwillingen des Typs 2 können Zwil-

⁹ So ist im Beugungsbild an Stelle einer Gleitspiegelebene nur eine Spiegelebene, an Stelle einer n -zähligen Schraubenachse nur eine n -zählige Achse vorhanden.

linge vom Typ 1 in einfacher Weise in Beugungsexperimenten behandelt werden. Dies gilt unabhängig von den Volumenanteilen α und $1 - \alpha$ (KOCH, 2004).

Abweichungen vom FRIEDEL'schen Gesetz in Form anomaler Dispersion (s. S. 30) führen allerdings auch hier zu Fehlern: Während im Beugungsbild des Einkristalls die Zentrosymmetrie aufgehoben ist, gleichen sich die Intensitäten des Zwillings dem zentrosymmetrischen Fall an, je näher die Volumenanteile α , $1 - \alpha$ an 0.5 herankommen. Der Effekt der anomalen Dispersion ist jedoch von sekundärer Ordnung. Erst nach der Strukturlösung, am Ende der Strukturverfeinerung ist es notwendig, eine mögliche Inversionsverzwillingung in Betracht zu ziehen (MASSA, 2002). Hierbei ist eine statistische Untersuchung der beobachteten Intensitätsunterschiede von FRIEDEL-Paaren (I_{hkl} , $I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$) hilfreich, die über den sog. FLACK-Parameter x eine Abschätzung über die Volumenanteile der beiden möglichen Zwillingsdomänen zulässt (FLACK, 1983). Bei einem FLACK-Parameterwert von $x \approx 0$ liegt mit hoher Wahrscheinlichkeit nur die aktuell verfeinerte absolute Struktur vor, bei einem Wert von $x \approx 1$ sollte die verfeinerte Struktur invertiert werden, bei Werten $0 < x < 1$ wird ein razemischer Zwillings vorhergesagt, bei dem die verfeinerte Struktur etwa mit dem Anteil $\alpha \approx 1 - x$ und die invertierte Struktur mit dem Anteil $1 - \alpha \approx x$ auftritt.

Bei meroedrischen Zwillingen vom Typ 2 kann das Zwillingsgesetz nicht als Inversionszentrum dargestellt werden. Da das Zwillingsselement auch nicht Teil der Punktsymmetrie der Struktur ist (Kristallklasse), gehört es auch nicht zur LAUE-Symmetrie (LAUE-Klasse = Kristallklasse $\cup \{\bar{1}\}$). Dadurch hat das Beugungsbild eines Zwillings des Typs 2 höhere Symmetrie als die *echte* LAUE-Symmetrie des Einkristalls, wenn seine individuellen Volumenanteile gleich verteilt sind. Diese Nebenbedingung ist in der Realität häufig erfüllt. Es gibt 55 potentielle Raumgruppen, bei denen meroedrische Zwillinge vom Typ 2 auftreten können. Diese gehören zu den Punktgruppen aus Tabelle 3.1 (S. 55), die mögliche Zwillingsselemente außer $\bar{1}$ aufweisen.

Neben den Auswirkungen der meroedrischen Verzwillingung auf die LAUE-Symmetrie des Beugungsbilds ist auch der Einfluss auf die Auslöschungsregeln interessant. Die Auslöschungen, die neben der LAUE-Symmetrie zur Identifikation der vorliegenden Raumgruppe herangezogen werden, sind von den translationshaltigen Symmetrieelementen der Raumgruppe bestimmt. Dabei ist es prinzipiell denkbar, dass Auslöschungen maskiert werden, wenn ein meroedrischer Zwillings vom Typ 2 vorliegt: Gehören die Reflexe hkl und mno , die über $mno = T^*hkl$ in Verbindung stehen, nicht *beide* zu einer Auslöschungsvorschrift, wird deren Auslöschung im Beugungsbild des Zwillings maskiert. Dies verdeutlichen die Gleichungen 3.19 und 3.20 (S. 68) für den Fall, dass nur eine Intensität $I_{hkl} = 0$ ist. Eine systematische Untersuchung der betroffenen Raumgruppen zeigt aber, dass Auslöschungsregeln meist nicht beeinflusst werden. Dies liegt an der ausgezeichneten Lage der translationshaltigen Elemente innerhalb der Zelle, die die Raumgruppensystematik vorgibt. Nur in einem einzigen Fall, bei der kubischen Raumgruppe $Pa\bar{3}$ (KOCH, 2004), unterscheiden sich die beobachteten Auslöschungen für Zwillings und Einkristall.

Zwilling			Einkristall
LAUE-Klasse	Ausl.-Symb.	mögl. Raumgruppen	mögl. tatsächliche Raumgr.
$4/mmm$	$P---$	$P422, P4mm,$ $P\bar{4}2m (P\bar{4}m2),$ $P4/mmm$	$P4, P\bar{4}, P4/m$
	$P4_2--$	$P4_222$	$P4_2, P4_2/m$
	$P4_1--$	$P4_122, P4_322$	$P4_1, P4_3$
	$Pn--$	$P4/nmm$	$P4/n$
	$P4_2/n--$	—	$P4_2/n$
	$I---$	$I422, I4mm,$ $I\bar{4}2m (I\bar{4}m2),$ $I4/mmm$	$I4, I\bar{4}, I4/m$
	$I4_1--$	$I4_122$	$I4_1$
	$I4_1/a--$	—	$I4_1/a$
$\bar{3}m1 (\bar{3}1m)$	$P---$	$P321 (P312),$ $P3m1 (P31m),$ $P\bar{3}m1 (P\bar{3}1m)$	$P3, P\bar{3}$
	$P3_1--$	$P3_121 (P3_112),$ $P3_221 (P3_212)$	$P3_1, P3_2$
$\bar{3}m$	$R--$	$R32, R3m, R\bar{3}m$	$R3, R\bar{3}$
$6/m$	$P---$	$P6, P\bar{6}, P6/m$	$P3, P\bar{3}$
	$P6_2--$	$P6_2, P6_4$	$P3_1, P3_2$

Tabelle 3.2: Vorgetäuschte LAUE-Symmetrie, Auslöschungssymbole und Raumgruppen eines meroedrischen Zwillings vom Typ 2 und mögliche tatsächliche Raumgruppen. (Nach KOCH, 2004.)

Zwilling			Einkristall
LAUE-Klasse	Ausl.-Symb.	mögl. Raumgruppen	mögl. tatsächliche Raumgr.
$6/mmm$	$P---$	$P622, P6mm,$ $P\bar{6}m2 (P\bar{6}2m),$ $P6/mmm$	$P3, P\bar{3},$ $P321 (P312),$ $P3m1 (P31m),$ $P\bar{3}m1 (P\bar{3}1m),$ $P6, P\bar{6}, P6/m$
	$P6_3--$	$P6_322$	$P6_3, P6_3/m$
	$P6_2--$	$P6_222, P6_422$	$P3_1, P3_2,$ $P3_121 (P3_112),$ $P3_221 (P3_212)$
	$P6_1--$	$P6_122, P6_522$	$P6_1, P6_5$
	$P--c (P-c-)$	$P6_3mc (P6_3cm),$ $P\bar{6}2c (P\bar{6}c2),$ $P6_3/mmc (P6_3/mcm)$	$P31c (P3c1),$ $P\bar{3}1c (P\bar{3}c1)$
$m\bar{3}m$	$P---$	$P432, P\bar{4}3m, Pm\bar{3}m$	$P23, Pm\bar{3}$
	$P4_2--$	$P4_232$	$P2_13$
	$Pn--$	$Pn\bar{3}m$	$Pn\bar{3}$
	$I---$	$I432, I\bar{4}3m, Im\bar{3}m$	$I23, I2_13, Im\bar{3}$
	$Ia--$	—	$Ia\bar{3}$
	$F---$	$F432, F\bar{4}3m, Fm\bar{3}m$	$F23, Fm\bar{3}$
	$Fd--$	$Fd\bar{3}m$	$Fd\bar{3}$
	$P2_1/a, Pb--$	—	$Pa\bar{3}$

Fortsetzung der Tabelle 3.2.

Bei der Bestimmung der Raumgruppe eines vermeintlichen Einzelkristalls führt ein nicht erkannter meroedrischer Zwilling aufgrund von falsch interpretierter Symmetrie und Auslöschung in 51 von 55 Raumgruppen zu einem falschen Ergebnis. Bei den Raumgruppen $P4_2/n$, $I4_1/a$, $Ia\bar{3}$, und $Pa\bar{3}$ existiert die gefundene Kombination von LAUE-Klasse und Auslöschungsbedingung im Einkristall nicht. Die Kombination ist in diesen Fällen ein eindeutiger Hinweis auf die Verzwillingung. Bei einem Zwilling der Raumgruppe $Pa\bar{3}$ finden sich beispielsweise folgende Auslöschungsregeln: Für die $0kl$ -Ebene, falls $k = 2n+1$ und $l = 2n+1$; für die $00l$ -Linie, falls $l = 2n+1$ (und zyklische Permutationen von h, k, l aufgrund kubischer Symmetrie).

Man kann nun für jede der 55 meroedrischen Raumgruppen die simulierte LAUE-Klasse ableiten; sie entspricht der zugehörigen Holoedrie (s. Tab. 3.1, S. 55). Die hier aufgeführte Tabelle 3.2 stellt die tatsächlichen Raumgruppen in Abhängigkeit von den ermittelten Erscheinungen im Zwilling dar. Dabei sind auch die veränderten Auslöschungen für $Pa\bar{3}$ berücksichtigt. Diese Tabelle kann bei Verdacht auf Verzwillingung als Leitlinie heran gezogen werden, um auf die tatsächlichen Raumgruppen zu schließen. Die einzelnen Zwillingsgesetze können dann aus Tabelle 3.1 (S. 55) abgeleitet werden. (KOCH, 2004)

3.3 Symmetrieabbau bei Phasenübergängen

In Kapitel 3.1 wurden Klassifizierungen von Verzwillingung vorgestellt, die sich alle an verschiedenen geometrischen Merkmalen der Zwillinge orientieren. Vereinzelt werden Zwillinge jedoch auch nach ihrer Entstehung klassifiziert: Die Ursache für eine Verzwillingung kann beispielsweise bereits im Kristallwachstum liegen, indem das homogene Wachstum durch eine Störung beeinträchtigt wurde (Wachstumszwillinge). Zwillinge können aber auch aus einem Einkristall durch die Einwirkung äußerer Spannungen entstehen (Mechanische Zwillinge). Eine der häufigsten Ursachen für das Auftreten von Zwillingen sind aber strukturelle Phasenübergänge (Transformationszwillinge) (KOCH, 2004). Bei dieser Art von Verzwillingung besteht ein systematischer Zusammenhang zwischen der Art des Phasenübergangs und der daraus resultierenden Verzwillingung. Diese Korrelation soll an dieser Stelle etwas näher erläutert werden.

Oft müssen für die Zucht von Kristallen hohe Temperaturen T_Z eingesetzt werden. Beim Abkühlen der Kristalle auf Raumtemperatur können Übergangstemperaturen unterschritten werden, die mit strukturellen Phasenübergängen verbunden sind. Typisch für strukturelle Phasenübergänge von höheren zu tieferen Temperaturen ist eine Reduktion der Symmetrie im Kristall (BOCK und MÜLLER, 2002a,b).¹⁰ Abhängig von den Freiheitsgraden der einhergehenden strukturellen Veränderung kann man ableiten, ob

¹⁰ Die vorliegende Arbeit beleuchtet in Kapitel 7.5 den Symmetrieabbau bei Phasenübergängen, als ein Paradigma der Kristallographie, kritisch. Hierzu werden Studien zu Phasenübergängen im Mischphasensystem $\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3$ angeführt.

bei dem Übergang eine Verzwillingung eintritt oder nicht. Für den Fall, dass sich ein Zwilling bildet, lässt sich die Art der Verzwillingung genau vorhersagen.

3.3.1 Klassifikation struktureller Phasenübergänge

Bei strukturellen Phasenübergängen ändert sich die Raumgruppe eines Kristalls (nicht unbedingt der Raumgruppentyp). Um eine systematische Einteilung der Übergänge zwischen den Raumgruppen zu ermöglichen, werden nur Übergänge von einer Raumgruppe in *maximale Untergruppen* bzw. aus einer *minimalen Obergruppen* hin zu einer Raumgruppe betrachtet. Diese Übergänge sind durch den Wegfall genau eines unabhängigen Symmetrieelements gekennzeichnet. Alle anderen Übergänge lassen sich mehrstufig in solche Übergänge aufschlüsseln. Es werden drei Arten derartiger struktureller Phasenübergänge unterschieden (HAHN und LOOIJENGA-VOS, 2002; MASSA, 2002):

Translationsgleicher Übergang (t, I): Hier bleibt die Translationssymmetrie des Kristalls, d. h. alle Gitterpunkte inklusive möglicher Zentrierungen, erhalten. Stattdessen fällt ein Symmetrieelement der Punktsymmetrie weg – die Kristallklasse ändert sich. Translationsgleiche Übergänge sind nach der Nomenklatur der IUCR Übergänge vom Typ „I“. In Diagrammen zur Gruppe-Untergruppe-Beziehung werden sie i. d. R. mit einem „t“ und dem Index der Untergruppe (Faktor, um den sich die asymmetrische Einheit vergrößert) gekennzeichnet. Wie im Folgenden beschrieben wird, ist bei einem translationsgleichen Übergang eine *Verzwillingung* sehr wahrscheinlich.

Klassengleicher Übergang (k, IIa/IIb): Bei einem klassengleichen Übergang bleibt die Kristallklasse, d. h. die Punktsymmetrie, erhalten. Die Translationssymmetrie wird reduziert – es fallen einzelne Gitterpunkte weg. Dies kann geschehen, indem eine Zentrierung aufgehoben wird (IUCR Typ „IIa“) – das Volumen der konventionellen Zelle ändert sich dabei nicht – oder indem sich die Elementarzelle vergrößert (IUCR Typ „IIb“). Solche Übergänge werden mit „k“ und dem Index der Untergruppe (Faktor, um den sich die Dichte der Gitterpunkte verringert) gekennzeichnet. Bei klassengleichen Übergängen ist *keine Verzwillingung* zu erwarten.

Isomorpher Übergang (i, IIc): Der isomorphe Übergang stellt einen Spezialfall des klassengleichen Übergangs dar. Hier wird die Dichte der Symmetrieelemente durch Volumenvergrößerung der Elementarzelle in der Art reduziert, dass sich der Raumgruppentyp nicht verändert.

Für jede Variante dieser strukturellen Phasenübergänge ist in Abbildung 3.7 ein entsprechendes Beispiel skizziert. Aus kristallographischer Sicht stehen die Symmetrie-

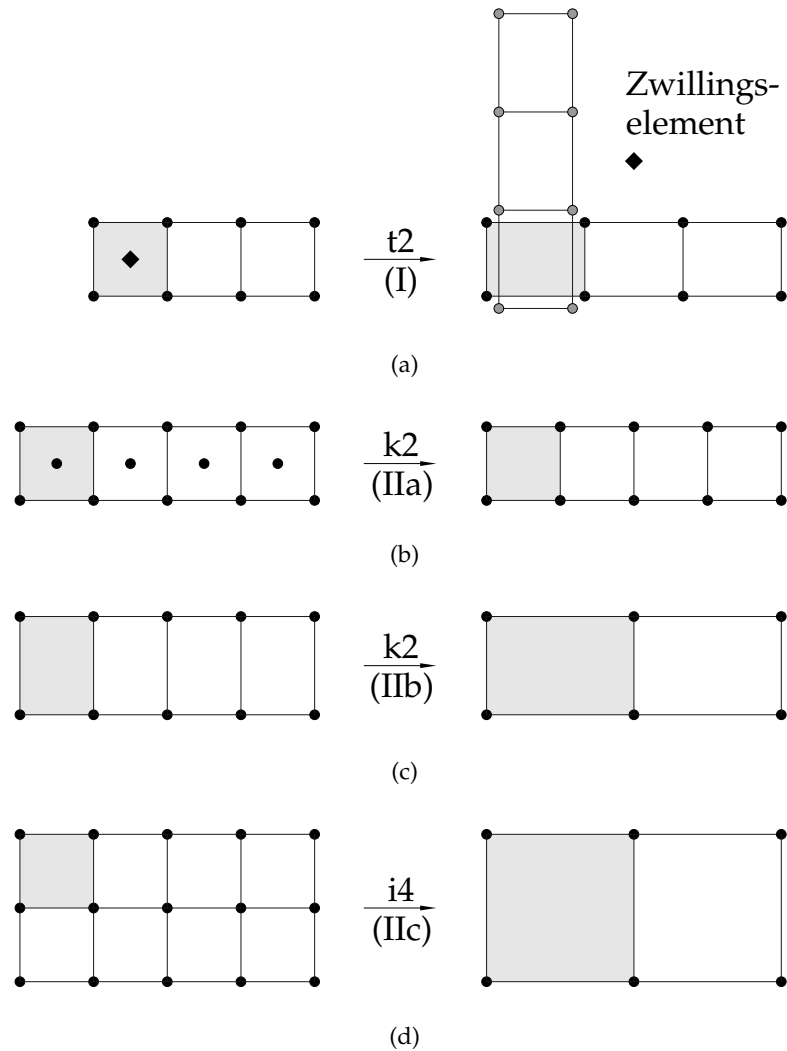


Abbildung 3.7: Schematische zweidimensionale Darstellungen von Phasenübergängen, bei denen Symmetrie abgebaut wird: Als Varianten können translationsgleiche (a), klassengleiche (b,c) und isomorphe Übergänge (d) unterschieden werden. Die Symbole in Klammern entsprechen der IUCR-Klassifizierung (HAHN und LOOIJENGA-VOS, 2002). Der Zusammenhang der einzelnen Typen von strukturellen Übergängen mit Verzwillingung wird im Text erläutert.

merkmale im Vordergrund, die sich beim Übergang ändern. So tritt bei einem klassengleichen Übergang k_2 (vgl. Abb. 3.7b,c) eine Reduktion des Translationsgitters ein: Die Anzahl der Gitterpunkte pro Volumeneinheit reduziert sich um den Faktor zwei. In Abb. 3.7b wird ein solcher Übergang durch den Wegfall einer Zentrierung realisiert (Typ IIa), wohingegen beim Übergang aus Teilbild 3.7c Eckpunkte der Elementarzelle wegfallen und sich die Zelle dadurch vergrößert (Typ IIb).

Beim translationsgleichen Übergang ändert sich die Kristallklasse. Damit fallen Symmetrieelemente der Punktsymmetrie der Struktur weg. Im Beispiel aus Abbildung 3.7a geht eine tetragonale in eine orthorhombische Struktur über. An der Stelle, wo zuvor eine vierzählige Achse die Symmetrie der Struktur kennzeichnete, bleibt eine zweizählige Achse zurück. Wo zuvor die vierzählige Achse eine Vervierfachung der asymmetrischen Einheit bewirkte, kommt es jetzt nur noch zu einer Verdopplung – das Volumen der asymmetrischen Einheit hat sich damit verdoppelt. Der Vergrößerungsfaktor wird wieder direkt am Index des Übergangs ablesbar.

3.3.2 Verzwillingung beim Phasenübergang

Um zu entscheiden, ob es zu einer Verzwillingung kommt, müssen die Freiheitsgrade bewertet werden, die bei der Symmetriereduktion vorliegen, und wie sich diese auf das Beugungsbild auswirken. Das allgemeine Konzept, das der Bestimmung von möglichen Verzwillingungen zugrunde liegt, kann anhand der gezeigten Beispiele erörtert werden:

Der Wegfall eines Symmetrieelements bedeutet, dass sich nun Strukturmerkmale unterscheiden, die zuvor symmetrieäquivalent waren. Am Beispiel des klassengleichen Übergangs k_2 in Abb. 3.7b unterscheidet sich nach dem Übergang das Strukturfragment in zentrierter Position von dem im Ursprung der konventionellen Zelle. Da vor dem Übergang aber beide Positionen äquivalente Gitterpunkte darstellten (Zentrierung und Ursprung waren austauschbar), gibt es beim Übergang genau zwei Möglichkeiten, welche der beiden Positionen zum neuen Ursprung wird. Die Anzahl der Möglichkeiten entspricht dem Index des Übergangs. Beide Möglichkeiten sind aufgrund der ursprünglichen Symmetrie gleich wahrscheinlich. Da ein Kristall aus nahezu beliebig vielen Elementarzellen besteht, werden beim Übergang beide Varianten mit gleicher Häufigkeit auftreten. Die beiden Varianten unterscheiden sich bei dem diskutierten klassengleichen Übergang k_2 aus Abb. 3.7b gerade um den Translationsvektor vom Ursprung zur Mitte der konventionellen Zelle. Dieser Translationsvektor entspricht dem Symmetrieelement, das beim Übergang verschwunden ist. Die Beugungsbilder der beiden Varianten unterscheiden sich nicht, da sich die beiden Gitter auch nur um die Verschiebung mit dem genannten Translationsvektor unterscheiden. In diesem Sinne treten bei einem klassengleichen Übergang, der immer mit einem Wegfall von Translationssymmetrie verbunden ist, keine Verzwillingungen auf.

Eine andere Situation stellt sich bei translationsgleichen Übergängen dar. Die Sym-

metrie wird hier um ein Element der Punktsymmetrie verringert. Im Beispiel des t_2 -Übergangs aus Abb. 3.7a reduziert sich eine vierzählige Achse zu einer zweizähligen Achse, wie es beispielsweise bei einem Übergang vom tetragonalen in das orthorhombische Kristallsystem der Fall ist. Die asymmetrische Einheit verdoppelt sich dadurch (Index 2): Zunächst wurde die asymmetrische Einheit bezüglich der vierzähligen Achse durch ein Viertel der konventionellen Zelle gebildet, nach dem Übergang durch die Hälfte der Zelle. Aufgrund der vormalig vierzähligen Symmetrie gibt es zwei gleichwertige Möglichkeiten, welche Hälften der Zelle die neue asymmetrische Einheit bilden (vgl. Abb. 3.8). Wie diskutiert werden beide Varianten der Transformation mit gleicher Häufigkeit im Kristall auftreten. Die Strukturen der beiden Varianten können durch eine viertel Drehung ineinander überführt werden, gemäß der beim Übergang verloren gegangen vierzähligen Achse.¹¹ Anders als bei der Translation unterscheiden sich bei dieser Symmetriereduktion die Beugungsbilder der beiden Ausrichtungsvarianten. Die beiden unterschiedlichen Domänen stehen daher für einen verzwillingten Kristall. Die Domänen werden durch die vormalige vierzählige Achse als Zwillingsselement aufeinander abgebildet (vgl. Abb. 3.8 und 3.7a, rechte Seite).

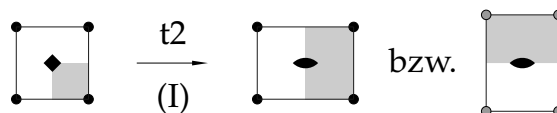


Abbildung 3.8: Asymmetrische Einheiten der konventionellen Zellen vor und nach dem Übergang t_2 aus Abb. 3.7a. (Die asymmetrischen Einheiten sind grau unterlegt.)

Allgemein wird bei translationsgleichen Übergängen eine Verzwillingung vorhergesagt. Das Zwillingsselement ist dabei gerade das Symmetrieelement, das beim Übergang verloren geht. Der Index des Übergangs gibt letztendlich an, wie viele verschiedene Zwillingsdomänen entstehen werden.

Ein typisches Beispiel für Verzwillingung durch strukturelle Phasenübergänge stellt das hier untersuchte Mischphasensystem $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ dar, dessen viele Phasenübergängen denen des Wolframtrioxid entsprechen (s. Kap. 7.3–7.5). Bei Raumtemperatur liegt die monokline γ -Phase (Raumgruppe $P2_1/n$) als thermodynamisch stabile Form des $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ vor. Bei höheren Temperaturen ab etwa 600 K bis 800 K liegt die orthorhombische β -Phase vor (Raumgruppe $Pcnb$, vgl. VOGT *et al.*, 1999). Für das Kristallwachstum sind erhöhte Temperaturen erforderlich, die zur Bildung von Einkristallen

¹¹ Durch weitere viertel Drehungen wird keine neue Variante erzeugt, da diese halben Drehungen der bereits vorhandenen Varianten entsprechen. Die zweizählige Achse ist aber ein Symmetrieelement der neuen Zelle.

in der β -Phase führen. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur transformieren die Kristalle über einen translationsgleichen Übergang t_2 in die γ -Phase (vgl. BOCK und MÜLLER, 2002a). Damit geht eine Verzwillingung der Einkristalle einher. Beim Übergang verschwindet eine zweizählige Achse entlang der \vec{c} -Richtung. Diese Achse tritt bei den für γ - $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ typischen Zwillingkristallen als Zwillingsselement auf (s. Kap. 7.3.1, Abb. 7.17, S. 208). Da die notwendige Temperatur zur Synthese nicht unter die kritische Temperatur des Phasenübergangs „ $\beta \rightarrow \gamma$ “ reduziert werden kann, ist es nahezu unmöglich, einzelkristalline Proben von $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$, sowie von WO_3 zu gewinnen. Ein möglicher Ausweg besteht darin, den Kristall während des Übergangs unter anisotrope Spannung zu versetzen. Die Entstehungswahrscheinlichkeit der beiden möglichen Strukturvarianten ist damit nicht mehr gleich groß; eine Domäne wird beim Übergang stark begünstigt und kann unter geeigneten Bedingungen zu vollem Anteil erzeugt werden.

Aufgrund des statistischen Auftretens der Domänen ist für Transformationszwillinge eine sehr hohe Anzahl sehr kleiner Einzeldomänen typisch (KOCH, 2004). Eine der häufigsten Varianten von Transformationszwillingen sind polysynthetische Zwillinge (MASSA, 2002; CAHN, 1954). Hier liegen die einzelnen Domänen lamellenartig alternierend vor (vgl. REM-Aufnahme eines $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ -Kristalls, Abb. 4.4c, S. 86). Die Zwillingsgrenzen zwischen den Domänen werden bei einem polysynthetischen Zwilling aus einem zweidimensionalen Netz gemeinsamer Gitterpunkte gebildet. Dadurch treten kaum Verspannungen zwischen den einzelnen Domänen auf, wie es bei anderen Anordnungen durchaus der Fall sein kann, wenn es die Zellgeometrie benachbarter Domänen verhindert, dass an der Grenze ein Netz gemeinsamer Gitterpunkte gebildet werden kann.

Es sei an dieser Stelle noch einmal darauf hingewiesen, dass Zwillinge, deren Zwillingsselement durch ein Inversionszentrum beschrieben werden kann, im Beugungsbild nur durch den Effekt der anomalen Dispersion erkannt werden können (s. Kap. 3.2.3, S. 70). Wenn solche razemischen Zwillinge bzw. meroedrischen Zwillinge vom Typ 1 durch Transformation entstehen, so liegen im Allgemeinen beide Domärentypen zu gleichen Volumenanteilen vor. Deshalb weist ihr Beugungsbild selbst unter Berücksichtigung von anomaler Dispersion eine perfekte Inversionssymmetrie auf – im Gegensatz zum Einkristall.

4 Spezielle Synthesetechniken

4.1 *Chimie Douce* ($\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

Die Methoden der *chimie douce* werden oft auch unter dem englischen Begriff *soft chemistry* geführt. Man versteht darunter eine Reaktionsführung, die sich auf milde Reaktionsbedingungen beschränkt, die also insbesondere ohne hohe Temperaturen oder Drücke auskommt. Dadurch bietet sich oft ein Zugang zu *metastabilen* Phasen. Die klassischen Reaktionen bei höherer Temperatur überwinden in der Regel die geringen Reaktionsbarrieren, die die metastabilen von den thermodynamisch stabilen Phasen trennt. Entsprechend gehen die metastabilen *chimie-douce*-Produkte auch bei Erhitzen irreversibel in die stabilen Phasen über. (FIGLARZ, 1988)

Typisch für *chimie-douce*-Verfahren ist ein *topotaktischer* Reaktionsverlauf, bei dem Strukturbeziehungen zwischen Edukt (Mutterphase) und Produkt (Tochterphase) bestehen bleiben. Dies wird durch die milden Reaktionsbedingungen gewährleistet. Dadurch bleibt während der Reaktion ein Teil des Strukturgerüsts unbeeinflusst bzw. ordnet sich erst während der Reaktion, die von einem Keim ausgeht, langsam um.¹

Ein Beispiel für meta- und supermetastabile Phasen, die über *chimie-douce*-Methoden synthetisiert werden können, bietet WO_3 . Aus dem Hydrat $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ lässt sich durch Dehydration ($\approx 200^\circ\text{C}$) ein hexagonales supermetastabiles WO_3 mit unveränderter Oxid-Struktur gewinnen, bei stärkerem Erwärmen ($\approx 300^\circ\text{C}$) findet eine Versetzung der Oxidschichten in der \vec{b}, \vec{c} -Ebene (vgl. Abb. 4.1c) zu einer metastabilen hexagonalen Form von WO_3 statt. Weitere Wärmezufuhr ($\approx 400^\circ\text{C}$) führt die Struktur schließlich in die stabile γ -Phase von WO_3 über. (FIGLARZ, 1989; SEGUIN *et al.*, 1993)

Da ähnliche Syntheseverfahren basierend auf Hydraten für Substitutionen des Metallzentrums einsetzbar sind (Mischphasen W/Mo, FIGLARZ, 1989; Mo/V und W/V, DUPONT *et al.*, 1996), wurden in dieser Arbeit *chimie-douce*-Methoden auch für die Synthese der $\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Phasen untersucht. Die Eigenschaften dieser Phasen werden in Kap. 7 diskutiert.

Eine einfache wässrige Synthese von $\text{WO}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($y = 1, 2, \frac{1}{3}$) aus Wolframaten über Wolframsäure wurde bereits früher beschrieben und diskutiert (FIGLARZ, 1988; LIVAGE und GUZMAN, 1996; GOTIĆ *et al.*, 2000). Hier wurde nun experimentell ermittelt, dass gemischte WO_3/ReO_3 -Hydrate aus Natriummetawolframat und Methyltrioxor-

¹ Reaktionen, bei denen die Bindungen aufbrechen, werden in diesem Zusammenhang *rekonstruktiv*, Reaktionen ohne Bindungsbruch *nicht rekonstruktiv* genannt.

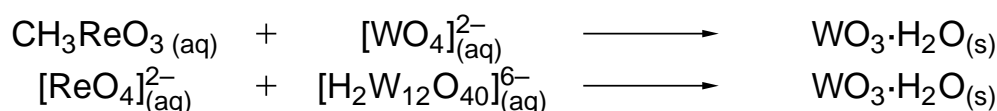
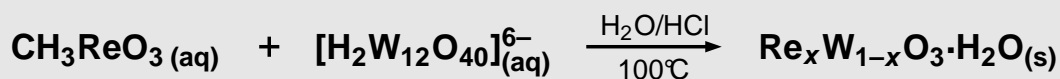
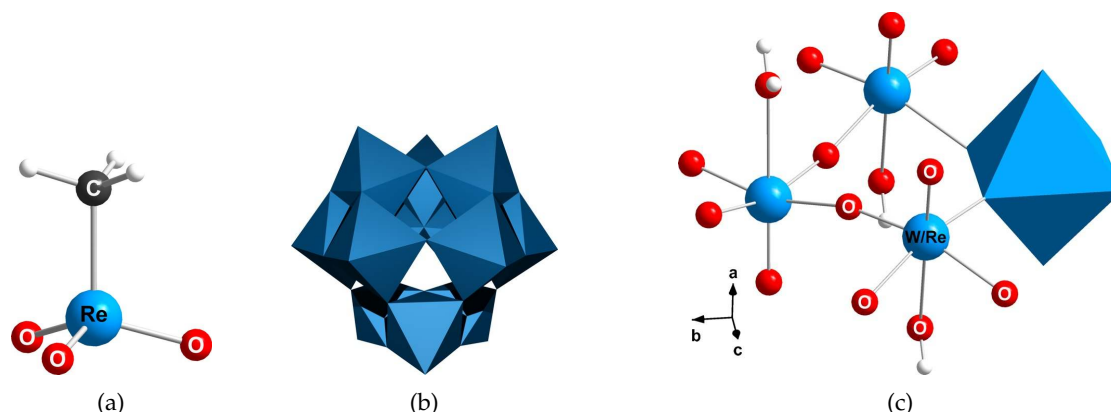


Abbildung 4.1: Reaktionen verschiedener Wolfram/Rhenium-Vorstufen. Mit dargestellt sind MTO (a), das KEGGIN-Ion (b) und die $\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Schichtstruktur (c) (z. T. mit WO_6 Oktaedern).

henium CH_3ReO_3 (MTO) in verdünnter Salzsäure bei 100°C gebildet werden. Natriummetawolframat enthält als Wolframvorstufe das sog. KEGGIN-Ion $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$, als metallorganische Rheniumquelle dient MTO. Dadurch ist die Herstellung von $\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Mischphasen mit variablem Rhenium-Gehalt x gelungen.²

Hier sei eine typische Synthesevorschrift, exemplarisch für die Phase $\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit $x = 0.025$, angegeben: Zu einer Lösung von 792.0 mg Natriummetawolframat (2.652 mmol) und 195.8 mg MTO (0.7856 mmol) in 40 ml Wasser werden 12 ml HCl (37 %) unter Rühren zugegeben. Das Gemisch wird erhitzt und für 24 h unter Rückfluss auf einer Temperatur von 100°C gehalten. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der gebildete Niederschlag abfiltriert, mit je 30 ml verdünnter Salzsäure (0.4 %) dreimal gespült und 2 h lang bei 120°C getrocknet. Die dabei erreichte Ausbeute beträgt 739.9 mg, es wird ein Rhenium-Anteil von $x = 0.025$ erzielt.

Die erhaltenen Mischphasen $\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ liegen als mikrokristalline Plättchen

² Die Charakterisierung der Proben und deren maximaler Rhenium-Gehalt werden ebenfalls in Kap. 7 diskutiert.

mit dunkelgrüner bis schwarzer Farbe vor. Dagegen zeigt $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, das unter den gleichen Bedingungen hergestellt wurde, eine intensive gelbe Färbung (s. Abb. 7.1af, S. 183).

Die Wahl der Vorstufen ist für den Prozess essentiell. Beim Test verschiedener Quellen für Rhenium und Wolfram, gelang die Synthese nur in dieser Kombination. So bildet sich bei Verwendung von einfachem Natriumwolframat $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, das an Stelle des KEGGIN-Ions aus isolierten WO_6 -Oktaedern besteht, nur $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Dies kann durch einen kinetischen Effekt beschrieben werden: Die Bildung von monomerer Wolframsäure aus Natriumwolframat initiiert einen schnellen Kondensationsprozess (LIVAGE und GUZMAN, 1996), der zu einer sofortigen $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Ausfällung führt. Dieser Prozess wird offensichtlich verzögert, wenn α -Metawolframat als Wolframvorstufe verwendet wird. In diesem Fall benötigt die Hydrolyse des $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ -Ions, bei der die natürliche Monooxo-Vorstufe $[\text{WO}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)]$ gebildet wird, so viel Zeit, dass die Vorkonditionierung von MTO für den folgenden Oxolationsprozess stattfinden kann.³ Durch Oxolation werden schließlich die Oxidschichten aufgebaut. Sobald MTO eingebaut wird, verliert es seine Methyl-Gruppe, was mit einer Reduktion von $\text{Re}(\text{VII})$ zu $\text{Re}(\text{VI})$ verbunden ist. Die Elimination der Methyl-Gruppe ist ein bekannter Reaktionspfad bei der Zersetzung von MTO in saurer wässriger Lösung. Diese ist auch ein entscheidender Schritt bei der Bildung von polymerem MTO in Wasser (HERRMANN *et al.*, 1995; SCHERER *et al.*, in Vorbereitung), dessen Struktur in Kap. 5 untersucht wird. Wenn statt des metallorganischen MTOs eine andere Rheniumquelle eingesetzt wird, so zum Beispiel Perrhenatsalze, so bildet sich ebenfalls nur $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Man kann daraus schließen, dass die spezifische Fähigkeit von MTO, unter Methan-Abspaltung in Wasser Oxid-Netzwerke zu bilden, für die erfolgreiche Wolfram/Rhenium-Substitution ganz entscheidend ist.⁴

4.2 Chemischer Transport ($\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$)

Wie in Kap. 7.1 beschrieben wird, können die $\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Phasen als Vorstufen für gemischte Wolfram/Rhenium-Trioxide dienen. Durch die Dehydration der polykristallinen Hydrat-Proben können jedoch keine Einkristalle gewonnen werden. Für diese Zwecke wurde *chemischer Transport* eingesetzt.

Ähnlich wie bei der Diffusion wird hier ein Feststoff über eine Gasphase transportiert, so dass es in der Abscheidungszone zu Kristallwachstum kommen kann. Hier wird jedoch ein *Transportagent* (B) als Vermittler eingesetzt. Er kann mit dem festen Ausgangsstoff A zu einer gasförmigen Verbindung C in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht reagieren. Je nach Temperatur liegt das Gleichgewicht dieser Reaktion

³ So bildet sich möglicherweise $\text{CH}_3\text{ReO}_2(\text{OH})_2$.

⁴ Entsprechend konnte eine Mikroanalyse der $\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Phasen keinen Kohlenstoffgehalt mehr nachweisen (Detektionslimit: 0.1 %).

mehr auf der Seite A + B oder auf der Seite C. Bei einem Temperaturgradienten entlang eines geschlossenen Reaktionsgefäßes bildet sich ein Konzentrationsgefälle zwischen den gasförmigen Stoffen B und C – es kommt zur Diffusion. Da C den Ausgangsstoff A mitführt, handelt es sich um einen Transportprozess. Das Prinzip des chemischen Transports ist in Abb. 4.2 für den Fall erklärt, dass sich das Reaktionsgleichgewicht mit zunehmender Temperatur auf die Seite von C verschiebt (endotherme Reaktion). (GRUEHN und GLAUM, 2000)

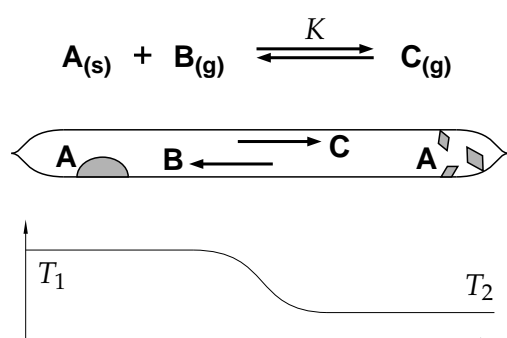


Abbildung 4.2: Prinzip des chemischen Transports. Der zu transportierende Stoff **A** und der Transportagent **B** stehen mit einer Verbindung **C** im Gleichgewicht. Wenn die Gleichgewichtskonstante K temperaturabhängig ist, kann über einen Temperaturgradienten ($\Delta T = T_2 - T_1$) ein Diffusionsstrom angetrieben werden, der den Transport von **A** bewirkt.

Ein technologisches Beispiel für chemischen Transport ist die Regeneration des Glühdrahts in der Halogenlampe: Ein Halogengas transportiert Wolfram von der Temperatursenke der Glaswand zurück zum heißen Glühdraht. Der chemische Transport wirkt hier dem Verschleiß des Drahtes aufgrund des hohen Dampfdrucks entgegen.⁵

Für Wolfram- und Rheniumtrioxid kommen ebenfalls Halogene als Transportmittel in Frage. Bekannte Transportagenten für WO_3 sind Cl_2 , HCl , TeCl_4 ($T \approx 1000^\circ\text{C}$), für ReO_3 sind dies I_2 sowie HCl ($T \approx 400^\circ\text{C}$) (WILKE und BOHM, 1988). In Vorversuchen wurden beste Ergebnisse für die Zucht von ReO_3 -Kristallen mit I_2 und von WO_3 -Kristallen mit Br_2 erzielt. Hier werden die starken Unterschiede der Stoffe in Bezug auf das chemische Verhalten deutlich: Mit Br_2 wird für den WO_3 -Transport ein stärkeres Oxidationsmittel benötigt als mit dem Transportmittel I_2 für ReO_3 ; die erforderlichen Temperaturen für den chemischen Transport unterscheiden sich um etwa 600°C ! WO_3 weist auch einen deutlich höheren Zersetzungspunkt auf ($T_z(\text{WO}_3) = 1300^\circ\text{C}$, HOLLEMAN *et al.*, 1995; $T_z(\text{ReO}_3) = 300^\circ\text{C}$ bzw. 400°C , RIEDEL, 1999 bzw. HOLLEMAN *et al.*, 1995). Vermutlich scheiterte deshalb die Suche nach einem gemeinsamen Transportreagenz für eine *in-situ*-Synthese von Mischphasen kristallen aus den Muttersubstanzen.

Stattdessen führte ein völlig anderer Ansatz für den chemischen Transport zum Erfolg. Bei Transportexperimenten wurde entdeckt, dass ReO_3 bei hohen Temperatu-

⁵ Anmerkung: Die Gleichgewichtskonstante K hat hier eine umgekehrte Temperaturabhängigkeit wie im Beispiel aus Abb. 4.2 (exotherme Reaktion).

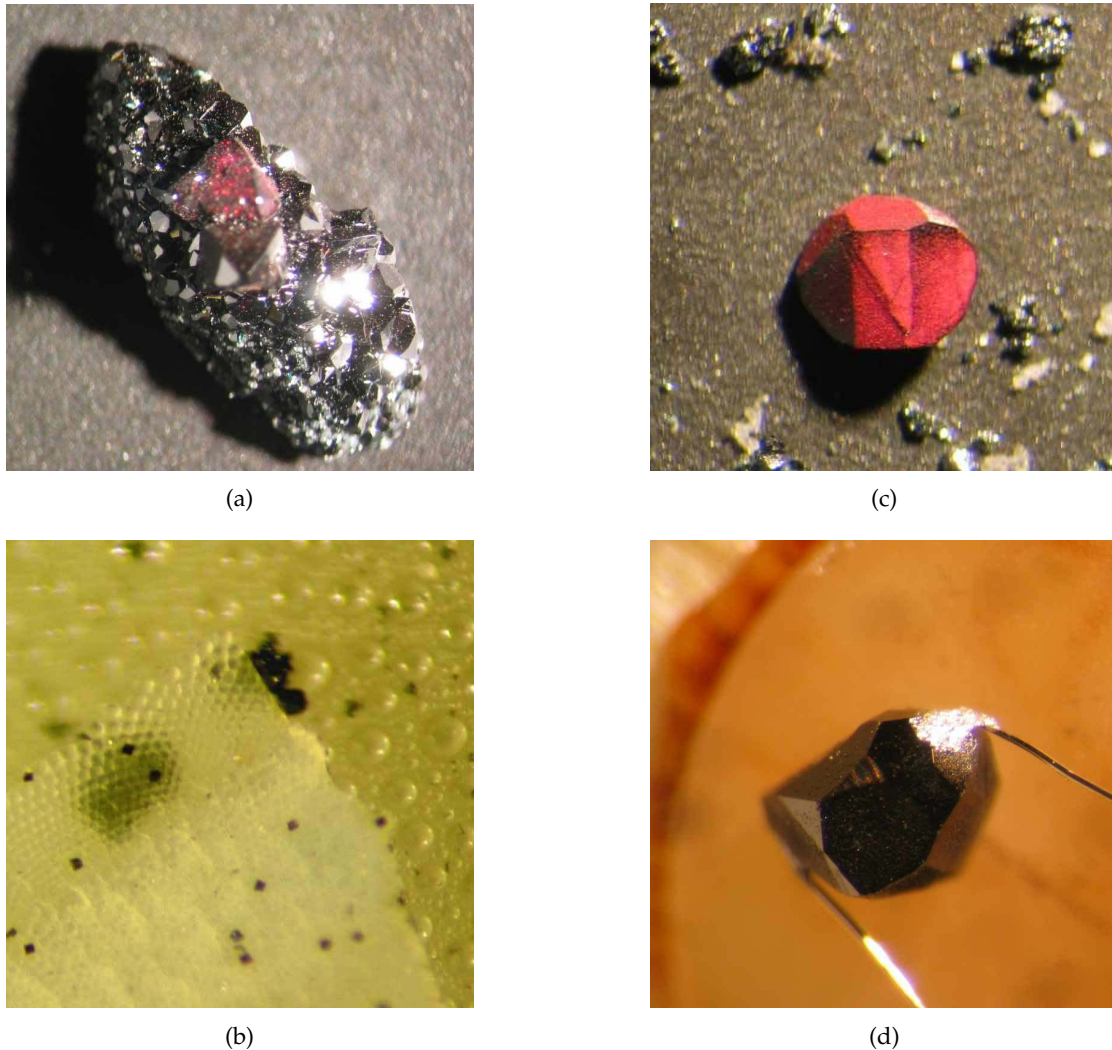


Abbildung 4.3: $\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3$ -Kristallcluster gewonnen mittels chemischen Transports (a). Daneben wurden Agglomerate von SiO_2 -Perlen gefunden (b). Teilbild c und d zeigt den finalen $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ -Kristall mit ReO_3 -Kristalliten überzogen und nach der Reinigung mit Pt-Drähten für Leitfähigkeitsmessungen kontaktiert.

ren um 1000°C selbst als Transportmittel wirkt. Bei einem eingesetzten ReO_3/WO_3 -Verhältnis von 9/1 entstanden an der Temperatursenke schwarze Kristalle mit einer Kantenlänge bis 0.5 mm (s. Abb. 4.3a). In der Quarzampulle wurden nicht umgesetzte Restmengen an ReO_3 -Pulver gefunden, außerdem Schichten transparenter Kügelchen ($\varnothing \leq 0.1\text{ mm}$) in dicht gepackter Anordnung (s Abb. 4.3b).

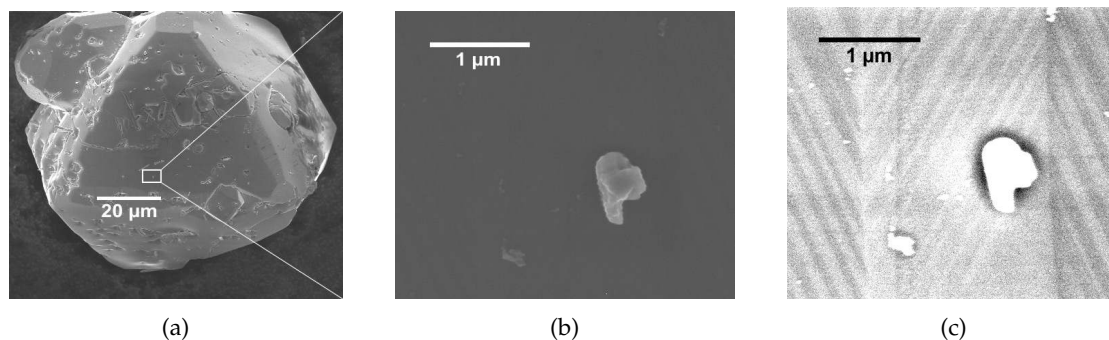


Abbildung 4.4: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines $\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3$ -Mischphasenkristalls aus chemischem Transport. Bei einer Vergrößerung und maximalen Kontrastverstärkung (c) werden die Zwillingsdomänen sichtbar (Breite ca. 100–200 nm), die bei der kristallographischen Auswertung in Kap. 7.3 berücksichtigt werden müssen.

Ein Transport über den Fluss scheidet hier aus, da bei Wiederholung der Experimente und plötzlichem Abschrecken der Ampullen während der Reaktionszeit kein erstarrter Schmelzkörper gefunden wurde. Bei den transparenten, sehr harten Kügelchen handelt es sich nach REM-EDX- und ICP-Analysen um Quarzperlen (REM-EDX: Nur Si und O nachweisbar, ICP: Kein Metallgehalt W/Re nachweisbar). Dies weist auf das Vorhandensein eines effizienten Transportmittels hin, da Quarzampullen bspw. bei Temperprozessen um 1000 °C nicht angegriffen werden. Die dichte Kugelpackung entsteht offenbar durch einen Selbstorganisationsprozess beim Abkühlen und Kondensieren des gelösten Quarzes. Die Quarzperlen werden insbesondere bei schnellem Abkühlen beobachtet. Die Relevanz des ReO_3 als Transportmedium konnte in analogen Versuchen gezeigt werden, bei denen die Ampulle nur mit WO_3 oder nur mit ReO_3 befüllt wurde. Die WO_3 -Ansätze zeigten weder einen Transport noch Quarzabscheidungen, während in ReO_3 -Ansätzen Quarzperlen beobachtet wurden. Diese Eigenschaften von ReO_3 bzw. seiner Zersetzungsprodukte (Disproportionierung bei ca. 300 °C zu ReO_2 und Re_2O_7 , RIEDEL, 1999) als Transportmittel sind nach Wissen des Autors bisher unbekannt.

Der Rhenium-Gehalt der gewachsenen schwarzen Kristalle wurde mittels ICP auf etwa 2.4 % bestimmt. Dieses Verhältnis stellt sich bei der Transportreaktion selbst ein und ist kaum zu beeinflussen. Bei einem Rhenium-Überschuss (10 % Re) bleibt unreaktiertes Ausgangsmaterial ReO_3 zurück, bei Wolfram-Überschuss (1.6 % Re) bleiben Reste von WO_3 zurück. Ein großer Kristall für physikalische Untersuchungen ($\varnothing \approx 1.5$ mm) konnte schließlich durch chemischen Transport eines ReO_3/WO_3 -Gemischs von 24/976 (2.4 % Re) gezüchtet werden (s. Abb. 4.3cf). Der Rhenium-Gehalt wurde durch eine ICP-Analyse an Kristallen derselben Charge im Rahmen der Messgenauigkeit bestätigt. Der Kristall war zunächst mit einer rötlichen Schicht aus ReO_3 -Kristalliten dünn überzogen

(Abb. 4.3c) – Reste des Transportmittels, das in der Abkühlphase am Kristall kondensierte.⁶ Diese konnten durch verdünntes H_2O_2 einfach entfernt werden (s. Abb. 4.3d).

Die Synthese des Kristalls sei hier kurz dokumentiert: Ein Gemisch aus 226.3 g WO_3 (976 mmol) und 5.621 g ReO_3 (24.0 mmol) wurde in eine einseitig geschlossene Quarzampulle (Innendurchmesser 8 mm) gefüllt, die zuvor 48 h bei 1000 °C ausgeheizt und noch in heißem Zustand in Schutzgasatmosphäre geschleust wurde. Beim Einfüllen wurde ein spezieller Trichter verwendet, der die Positionierung des Gemischs am Glasboden ohne Verunreinigung der Wände ermöglicht. Die Ampulle wurde bei einer Länge von 50 mm, nach dreimaligem Spülen mit Ar und Evakuieren, unter einem Druck von 0.4 mbar abgeschmolzen. In einem beidseitig verschlossenen Einzonen-Röhrenofen wurde die Ampulle etwas azentrisch platziert, so dass an der Eduktseite beim Heizen eine geringfügig höhere Temperatur anliegt. Die Temperatur wurde in 3 h auf 1000 °C erhöht und für 4 Wochen gehalten. Danach wurde der Ofen abgeschaltet, wobei die Ofenröhre zur Edukt-Seite hin geöffnet wurde.⁷ Der Temperaturgradient, der bei 1000 °C in der Ampulle der Länge 50 mm vorliegt, wurde durch Temperaturmessungen am Ofen auf $\Delta T < 5$ °C abgeschätzt.

Abbildung 4.4 gibt einige REM-Aufnahmen des $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ -Kristalls wieder, die Fehlstellen an der Oberfläche durch die Aufwachsung des Transportmittels ReO_3 dokumentieren und bereits Einblick in die verzwilligte Struktur des Kristalls geben.

4.3 Hochdruck-Hochtemperatur-Verfahren ($\text{Re}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{O}_3$)

Über den chemischen Transport konnten erfolgreich Einkristalle von $\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3$ in hoher Qualität hergestellt werden. Bei diesen Reaktionen von WO_3 und ReO_3 stellt sich für das Produkt $\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3$ von selbst ein bevorzugter Rheniumanteil von etwa $x \approx 0.02$ ein, was durch äußere Faktoren kaum beeinflusst werden kann (s. vorheriges Kap. 4.2). Um noch höhere Rhenium/Wolfram-Verhältnisse zu realisieren, wurden Hochdruckexperimente in Zusammenarbeit mit dem Hochdrucklabor unter DR. H. HUPPERTZ, Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München, durchgeführt.

Neben der Temperatur stellt auch der Druck einen thermodynamischen Parameter dar, der zur Kontrolle chemischer Reaktionen geeignet ist. Hohe Drücke können bei chemischen Reaktionen bestimmte Vorteile aufweisen. Diese stehen miteinander in engem Zusammenhang:

1. Durch Druckerhöhung kann dem System Energie zugeführt werden, ohne dass die Temperatur erhöht werden muss. Dadurch können Reaktionstemperaturen

⁶ Aufgrund ähnlicher Gitterkonstanten bietet sich der $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ -Kristall für epitaktisches ReO_3 -Wachstum an.

⁷ Dies kehrt den Temperaturgradienten in der Auskühlphase um und verhindert eine Kontamination des Produkts durch die Transportphase (C im Sinne von Abb. 4.2).

teilweise herabgesenkt werden. Dies kann bei der Reaktion von Edukten begrenzter thermischer Stabilität vorteilhaft sein.

2. Niedrige Reaktionstemperaturen mittels Druck begünstigen auch die Synthese von metastabilen Phasen (HUPPERTZ, 2004). Die Aktivierungsbarriere zwischen der metastabilen und der thermodynamisch stabilen Phase wird hier aufgrund mangelnder thermischer Anregung nicht überwunden. (Diese kinetische Reaktionskontrolle entspricht dem Prinzip der *chimie douce*.) Ein prominentes Beispiel ist die Diamantsynthese, bei der Drücke von etwa 10 GPa notwendig sind. Die thermodynamisch stabile Phase von Kohlenstoff ist dagegen Graphit.
3. Viele Festkörperstrukturen, wie typischerweise Keramiken, gehen bei hohen Temperatur direkt in eine gasförmige Phase (bzw. in gasförmige Zersetzungsprodukte) über. Hohe Umgebungsdrücke wirken der Ausbildung einer Gasphase entgegen und können letztendlich bei der Temperaturerhöhung zu einem Übergang in die Schmelze führen. Eine gute Mischung der Substanzen in der Schmelze, die im Festkörper durch Diffusion begrenzt ist, ermöglicht beim Abkühlen die Kristallisation neuer Festkörperverbindungen. Dieser Effekt kann durch Zugabe von Flussmitteln, die unter Druck wie klassische Lösungsmittel wirken, auch auf nicht schmelzende Systeme ausgeweitet werden.
4. Eine Kombination aus hoher Temperatur und hohem Druck kann für die Reaktion sehr „träger“ Reaktionspartner Voraussetzung sein. Beide Größen werden gleichzeitig ausgenutzt, um dem System Energie zuzuführen.

Verschiedene Experimente mit Proben aus fein vermengtem WO_3 - und ReO_3 -Pulver zeigten, dass eine direkte Festkörperreaktion unter einfach zugänglichen Bedingungen nicht stattfindet (mit Ausnahme der Transportreaktion zu einer thermischen Senke, s. Kap. 4.2). Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur ist nur bis etwa 300 °C möglich, da hier bereits die Disproportionierung von ReO_3 zu Re_2O_7 und ReO_2 einsetzt (RIEDEL, 1999), die weitgehend in gasförmigem Aggregatzustand vorliegen. Für die Reaktion der in ihren Eigenschaften sehr ungleichen Partner WO_3 und ReO_3 bietet sich eine Hochdrucksynthese an: Die Disproportionierung von ReO_3 wird durch den hohen Druck unterdrückt (vgl. Punkt 3; qualitative p - T -Phasengrenzen s. a. DROBOT und SHCHEGLOV, 2004). Dies gilt nicht nur bei der Annahme von gasförmigen Produkten der Disproportionierung, auch der Zerfall zu den Feststoffen Re_2O_7 und ReO_2 wird tendenziell behindert. Für je 1 mol Re_2O_7 und ReO_2 werden bei der Reaktion 3 mol ReO_3 umgesetzt. Bei Umgebungsbedingungen entsprechen diesen Molmengen Volumina von $V(3\text{ReO}_3) = 87.7\text{ cm}^3$ bzw. $V(\text{Re}_2\text{O}_7) + V(\text{ReO}_2) = 89.4\text{ cm}^3$ (Zellvolumina ReO_3 ; Re_2O_7 ; ReO_2 : eigene RIETVELD-Verfeinerung; KREBS *et al.*, 1969; MAGNELI, 1957). Also ist auch der Zerfall von ReO_3 zu Feststoffen mit einer Volumenexpansion verbunden, der ein hoher Druck entgegen wirkt. So können für die Reaktion von WO_3 und

ReO_3 weitaus höhere Temperaturen erreicht werden; insbesondere ist es wahrscheinlich, dass es bis zu einem Aufschmelzen des Gemischs kommt.

Auch Hinweise aus der Literatur deuten auf eine mögliche Synthese unter hohem Druck hin. Die nach Wissen des Autors einzige Veröffentlichung, die die Synthese von $\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3$ -Mischphasen behandelt, besteht aus einem kurzen Bericht von SLEIGHT und GILLSON (1966). Darin wird die Hochdrucksynthese bei $p = 6.5 \text{ GPa}$ und Temperaturen um $T \approx 1000 \text{ °C}$ beschrieben.

Unsere Reaktion eines Gemisches aus feinem WO_3 - und ReO_3 -Pulver im Verhältnis 3:1 wurde in einer Multiamboss-Presse mit einer Presskraft von 10^{10} N ($\cong 1 \text{ Mt}$) durchgeführt (s. Abb. 4.5e) (HUPPERTZ, 2004, 2001).

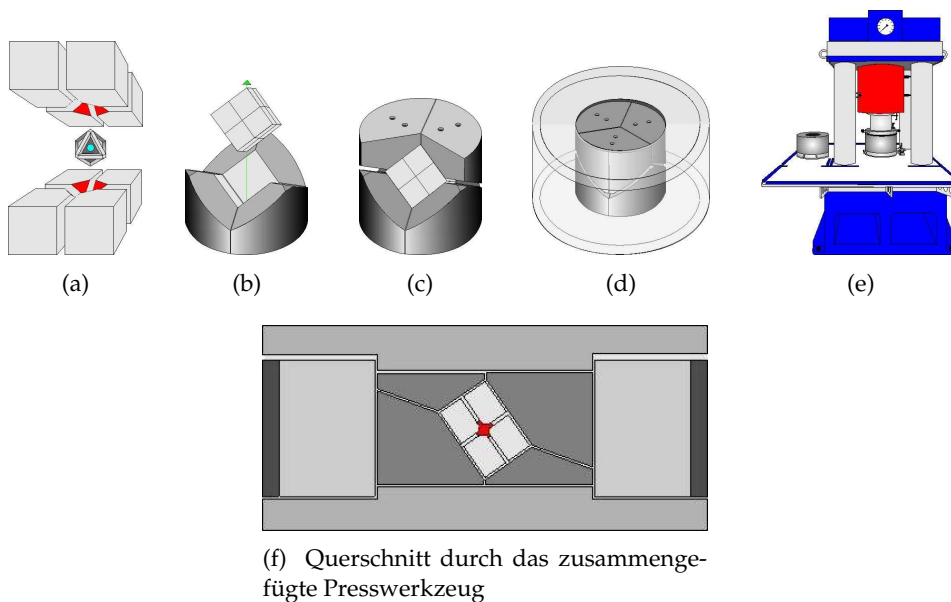


Abbildung 4.5: Ambossanordnung um die Oktaederzelle. Die Zahl der Polyederflächen reduziert sich mit jeder Ummantelung sukzessive von acht (Oktaeder) über sechs (Würfel) auf zwei Druckflächen. Der Druck wird schließlich als uniaxiale Kraft über eine Kolbenpresse erzeugt (e). (HUPPERTZ, 2004)

Bei dem verwendeten Versuchsaufbau muss die uniaxiale Kraft der Kolbenpresse möglichst verlustfrei auf den kleinen Probenraum übertragen werden; die Kraft wird dabei so umgelenkt, dass möglichst isotrope Druckverhältnisse in der Probenzelle zustande kommen. Dies wird dadurch erreicht, dass mehrere Ambosse spezieller Geometrie eingesetzt werden, die gleitend gegeneinander gelagert sind (Geometrie nach WALKER, 1991): Die zentrale Probenkammer befindet sich in einer oktaedrischen Druck-

zelle (Abb. 4.5a). Diese wird von acht Wolframcarbid-Würfeln eingefasst (Kantenlänge 32 mm), von denen jeweils einer über eine abgeschrägte Ecke auf genau eine Oktaederfläche drückt (Abb. 4.5a). Diese Würfel werden wiederum in drei gleich geformte Keile aus gehärtetem Stahl gelegt (Abb. 4.5b) und von oben von drei weiteren Keilen eingeschlossen (Abb. 4.5c). Ein großzügig dimensionierter Rückhaltering (Werkzeugstahl, $\varnothing_{\min} = 178$ mm, $\varnothing_{\max} = 338$ mm) verhindert ein seitliches Ausweichen der Keile unter Last. Über zwei Platten auf der Ober- und Unterseite wird eine gleichmäßige uniaxiale Presskraft auf das Presswerkzeug verteilt. Der schalenartige Aufbau des Presswerkzeugs erfüllt folgende Anforderungen:

- Durch die sequentielle Erhöhung der Zahl der Druckflächen mit jeder Schale von zwei über sechs auf acht (Abb. 4.5) wird aus der uniaxialen Primärkraft der Presse ein nahezu isotroper Druck im Probenraum erzeugt. (Die Flächen sind hochsymmetrisch in Form von platonischen Körpern, wie Würfel und Oktaeder, angeordnet.)
- Die Komponenten sind so gegeneinander gelagert, dass eine Gleitung zur Probe hin erfolgt. Jeder Wolframcarbid-Würfel liegt außen an drei Keilen an, die ihn unter Last nach innen drücken (Abb. 4.5b), auf jeweils eine der Oktaederflächen der Probenzelle.
- Zwischen den Komponenten einer Schale bestehen schmale Spalten, so dass die nach innen folgende Schale komprimiert werden kann, ohne dass es zur Verspannung der umhüllenden Schale kommt.
- Um eine Gleitung zu ermöglichen, ohne dass sich Spannungen aufbauen, werden Schichten aus geeigneten Schmierstoffen zwischen die Komponenten eingebracht. Diese Schichten müssen zugleich das Druckgefälle von innen nach außen in den Spalten der Schalen abdichten.
- Die Härte der verwendeten Amboss-Materialien nimmt von außen nach innen zu (Werkzeugstahl, gehärteter Werkzeugstahl, Wolframcarbid). Der Oktaeder dient nicht mehr dem Druckaufbau und befindet sich unter Last auf etwa homogenem Druckniveau.

Die Druckzelle selbst besteht im Wesentlichen aus Magnesiumoxid MgO (vgl. Abb. 4.6). Die Probe selbst ist durch Bornitrid BN als inertes Material zur chemischen Isolation umgeben. Eine Graphit-Hülse dient als Heizmaterial, das elektrisch über zwei Molybdän-Platten kontaktiert ist. (Für Experimente bei über 10 GPa und 1500 °C müssen alternative Materialien verwendet werden, da dann die Transformation von Graphit zum Isolator Diamant einsetzt.) Der Probenraum wird durch eine Hülse aus Zirkonia ZrO_2 thermisch isoliert; ein optionales Thermoelement kann der Temperaturmessung dienen. (Die Stabilität der elektrischen Zuleitungen zur Probenkammer ist eine

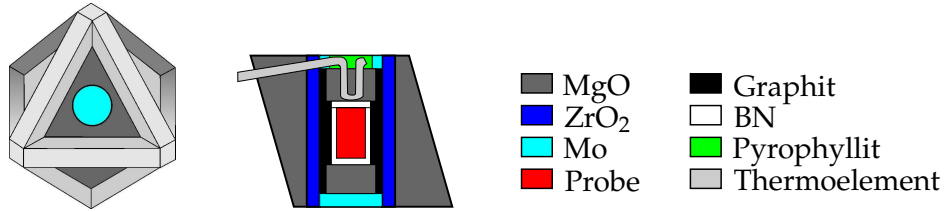


Abbildung 4.6: Querschnitt durch die oktaedrische Druckzelle. Die zylinderförmige Probenkammer im Inneren ist senkrecht zu zwei gegenüberliegenden Oktaederflächen ausgerichtet. (HUPPERTZ, 2004)

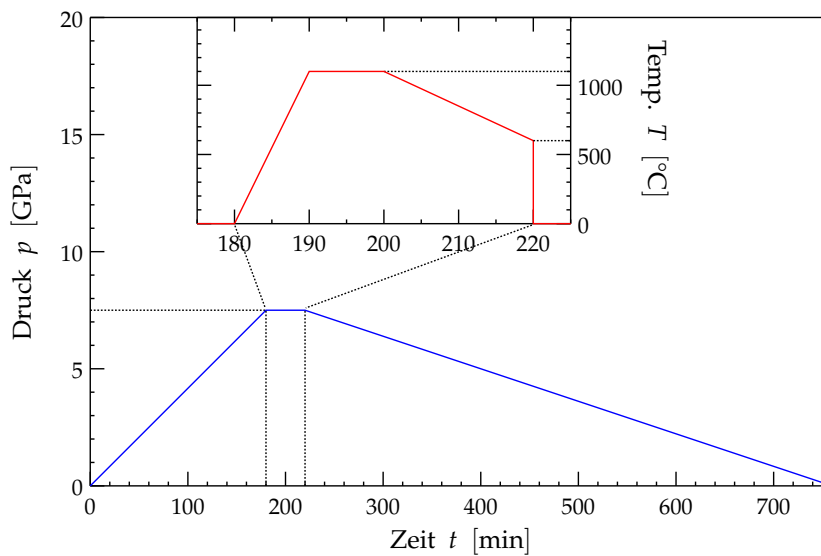


Abbildung 4.7: Druck- und Temperaturverlauf während der Synthese von $\text{Re}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{O}_3$.

natürliche Schwachstelle des Versuchs.) Der vorherrschende Druck wird aus der angelegten Presslast über kalibrierte Tabellen bestimmt.

Zur Synthese der Mischphasenprobe $\text{Re}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{O}_3$ wurde ein Druck von 7.5 GPa und eine maximale Temperatur von 1100 °C verwendet. Die Druck- und Temperaturprofile des Experiments sind in Abb. 4.7 im Detail wiedergegeben. Unter diesen Bedingungen konnte eine einphasige Pulverprobe mit kubischem Kristallsystem gewonnen werden ($Pm\bar{3}m$, $a = 3.7516(2) \text{ \AA}$, vgl. Abb. 7.9, S. 192). Durch RIETVELD-Verfeinerungen konnte gezeigt werden, dass die synthetisierte $\text{Re}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{O}_3$ -Phase isotyp zur Grenzphase ReO_3 ist ($Pm\bar{3}m$, $a = 3.74677(2) \text{ \AA}$) (HELBIG *et al.*, 2005). Ein Vergleich der Gitterkonstanten a mit der von ReO_3 und einer kubischen Modifikation von WO_3 , die ebenfalls unter Hochdruck-Bedingungen synthetisiert werden konnte (CRICHTON *et al.*, 2003), ist in

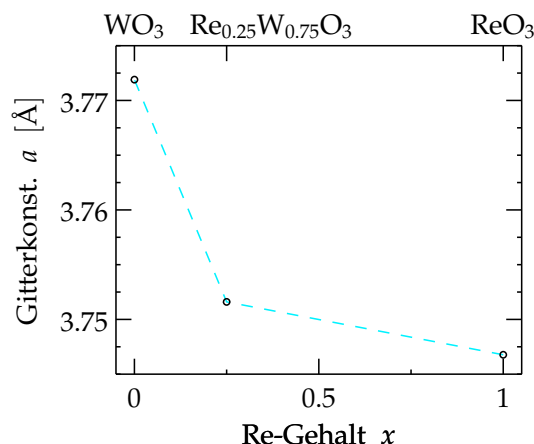


Abbildung 4.8: Gitterkonstanten verschiedener kubischer Phasen des $\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3$ -Systems bei Umgebungsbedingungen. (ReO_3 , $\text{Re}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{O}_3$: eigene RIETVELD-Verfeinerungen; kub. WO_3 : CRICHTON *et al.*, 2003.)

Abb. 4.8 gegeben.

Der Temperaturverlauf während des Zeitintervalls maximalen Drucks wurde in weiteren Experimenten etwas abgewandelt, um die Bedingungen für die Zucht von Einkristallen zu optimieren: Es ist davon auszugehen, dass das Eduktgemisch während der Heizphase aufgeschmolzen wird. Erfahrungsgemäß fällt das Reaktionsprodukt nicht zum Zeitpunkt der maximalen Temperatur als Feststoff aus der Schmelze aus, sondern kristallisiert bei abnehmender Temperatur, sobald ein Erstarren der Schmelze einsetzt. Um ein allmähliches Kristallwachstum anhand weniger Keime zu fördern, wurde die Abkühlphase von 20 min auf 60 min ausgedehnt, sowie die Endtemperatur von 600 °C auf 400 °C gesenkt; dadurch wurde die Abkühlrate von 25 °C/min auf 12 °C/min reduziert. Das Temperaturprogramm muss so ausgelegt werden, dass die Zeitspanne erhöhter Temperatur bei hohem Druck 75 min nicht überschreitet, da die Apparatur bei diesen Bedingungen unter den größten mechanischen Beanspruchungen leidet. Auch die alternativen Reaktionsbedingungen führten nicht zur Bildung von Einkristallen. Auch die Qualität des polykristallinen Pulvers änderte sich nicht signifikant. Bei noch höherem Druck von 12 GPa fand eine unerwünschte Reaktion des Probenmaterials mit dem Bornitrid-Tiegel statt. Auch eine Zugabe von Re_2O_7 als Flussmittel (wie von SLEIGHT und GILLSON, 1966, eingesetzt) führte nicht zu einkristallinen Proben. Die Synthese von $\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3$ -Einkristallen, die SLEIGHT und GILLSON erwähnen, konnte daher nicht bestätigt werden. Dort angekündigte detailliertere Studien zu diesem System blieben die Autoren leider schuldig.

Trotz des relativ großen Probenvolumens (12 mm²) verglichen mit anderen Hochdruckexperimenten war die gewonnene Produktmenge nicht ausreichend für eingehende physikalische Untersuchungen. Röntgen-Pulverdiffraktogramme zeigten jedoch, dass die erfolgreiche Synthese eines einphasigen $\text{Re}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{O}_3$ -Produkts gelungen ist, dessen Struktur als isotyp zu ReO_3 bestimmt werden konnte.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Synthese von Rhenium-

Wolfram-Mischoxiden nicht trivial ist. Dieses Mischsystem ist eines der wenigen ternären Systeme, das im Sinne einer „kombinatorischen Chemie“ bisher noch nicht eingehend untersucht wurde. Eine einzige entsprechende Veröffentlichung (SLEIGHT und GILLSON, 1966) erwähnt nur vorläufige Ergebnisse zur Synthese von $\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3$ -Kristallen, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit leider nur teilweise bestätigt werden konnte.

Dennoch konnten neben einer – bisher nur rudimentär beschriebenen – Hochdrucksynthese für Rhenium-Wolfram-Mischoxide (Kap. 4.3) noch zwei alternative Synthesemethoden etabliert werden, die unter deutlich einfacher zugänglichen Bedingungen ablaufen. Mit Hilfe eines *chimie-douce*-Verfahrens, bei dem die metallorganische Rheniumvorstufe Methyltrioxorhenium (MTO) eingesetzt wird, können $\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Schichtsysteme erzeugt werden, die isostrukturell zu Tungstit $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sind (Kap. 4.1 u. 7.1). Durch Dehydration und Tempern gewinnt man hochkristalline dreidimensional vernetzte $\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3$ -Pulver. Der maximal erreichbare Rheniumgehalt ist auf etwa $x \approx 0.15$ beschränkt, Proben mit höherem nominellem Rheniumgehalt zeigen eine Phase-separation. Für die Zucht von $\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3$ -Einkristallen eignet sich eine Synthese, die sich des chemischen Transports bedient (Kap. 4.2). Aufgrund der doppelten Rolle von ReO_3 als Reaktionspartner und zugleich als Transportmittel stellt sich bei diesen Reaktionen von selbst ein relativ konstanter Rheniumgehalt von etwa $x = 0.02$ ein.

5 Polymeres und keramisches Methyltrioxorhenium

Polymeres Methyltrioxorhenium (Poly-MTO) basiert auf kondensierten Monomereinheiten von Methyltrioxorhenium (MTO). MTO wurde erstmals 1979 von BEATTIE und JONES (1979) synthetisiert und ist eine farblos-transparente metallorganische Verbindung. Das diamagnetische Molekül besitzt eine hervorragende katalytische Aktivität bei der Olefinepoxidierung und in Verbindung mit Cokatalysatoren bei Olefin-Metathesereaktionen (HERRMANN, 1990). Die polymere Form wurde erstmals von HERRMANN *et al.* (1992) beschrieben und chemisch charakterisiert. Eine genaue Untersuchung der physikalischen Eigenschaften von Poly-MTO musste aufgrund seiner eingeschränkten Stabilität bisher ausbleiben. Jedoch deutet bereits sein kupferfarbener metallischer Glanz auf elektrische Leitfähigkeit hin.

Die Herstellung von Poly-MTO erfolgt in gesättigten wässrigen Lösungen von MTO. Werden diese auf eine Temperatur von 80 °C erwärmt, so bildet sich ein kupferfarbener Niederschlag, der abfiltriert werden kann. Pulverdiffraktogramme dieses Niederschlags weisen auf eine gute Kristallinität hin. Lässt man die Probe jedoch austrocknen, so nimmt die Kristallinität allmählich ab. Eine Behandlung durch Druck, um kompakte Präparate herzustellen, führt zu einer Destabilisierung: Poly-MTO depolymerisiert unter Bildung von MTO-Molekülkristallen und polykristallinem ReO_3 . Dadurch fehlt den Proben die notwendige mechanische Stabilität, die für wichtige physikalische Untersu-

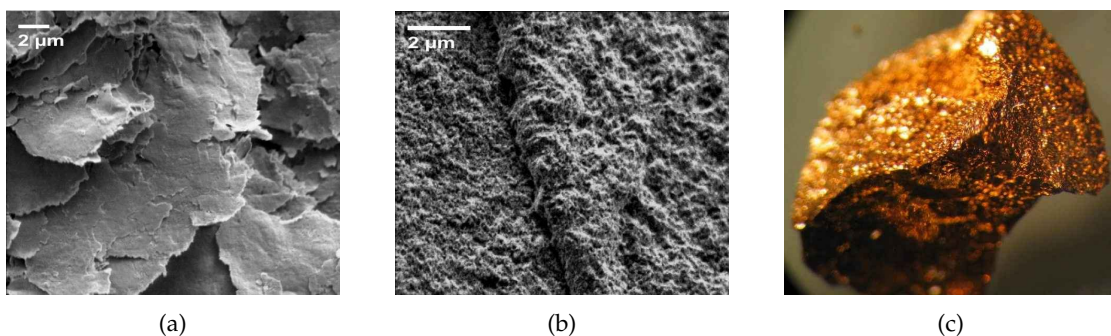


Abbildung 5.1: Vergleichende REM-Aufnahmen von Poly-MTO (a) und keramischem MTO (b). Teilbild c: Keramisches MTO, Fotografie.

chungsmethoden Voraussetzung ist (wie z. B. Widerstandsmessungen an gepressten u. gesinterten Pulvern).

Neben dieser wässrigen polymeren Form des MTO wurde kürzlich eine äußerst stabile und harte Modifikation entdeckt, die ebenfalls den typischen kupferfarbenen Glanz aufweist. Dieses so genannte *keramische MTO* zeichnet sich durch eine Reihe von außergewöhnlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften aus, die bereits jetzt ein vielversprechendes Potential für technische Anwendungen bergen (HERRMANN *et al.*, 2006; MILLER *et al.*, 2006, 2005; SCHEIDT *et al.*, 2006; SCHERER *et al.*, in Vorbereitung).

Bei beiden Modifikationen sind nun einige Fortschritte hinsichtlich der Aufklärung von Struktur und Bildungsmechanismus, sowie bezüglich des Verständnisses der Struktur-Wirkung-Beziehung erzielt worden. Diese sollen hier vorgestellt werden.

5.1 Neues Beugungsverfahren zur strukturellen Untersuchung von *in-situ*-Reaktionen

Bisher war eine direkte Strukturlösung bzw. Verfeinerung von Poly-MTO nicht möglich. Hierfür sind einige offensichtliche Eigenschaften von Poly-MTO verantwortlich. So besitzt Poly-MTO mechanische Eigenschaften, wie eine sehr gute Verreibbarkeit, die denen bekannter Schmierstoffe, wie Graphit oder MoS₂, ähnlich sind. Pulverdiffraktogramme von Poly-MTO weisen deshalb eine für solche Schichtsysteme übliche *turbostratische Stapelfehlordnung* auf (vgl. Abb. 5.16a, S. 127), die auf die schwachen attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Schichten zurückzuführen sind. Dadurch sind 00l-Reflexe in ihrer Intensität signifikant geschwächt¹ und weisen eine deutliche Peakverbreiterung auf, was eine dreidimensionale Strukturaufklärung erschwert. Elektronenbeugung an mikroskopischen Kristalliten liefert dagegen nur noch eine nahezu zweidimensionale Beugungsinformation. Es treten nur Reflexe der *hk0*-Serie auf, die von diffusen Beugungsstäben in \bar{c}^* -Richtung begleitet werden (HERRMANN *et al.*, 1995). (Dieses Phänomen, das auf ein Fehlen von Ordnung in der dritten Dimension hindeutet, wird ausführlich in einem Exkurs in Kapitel 5.3.1, S. 129, erörtert und tritt insbesondere bei der Modifikation des keramischen MTOs auf.) Aufgrund des erforderlichen Hochvakuums ist davon auszugehen, dass das Wasser bei dieser Methode deinterkaliert wird (HERRMANN *et al.*, 1995).

Wasser besitzt offensichtlich eine strukturbildende Funktion in Poly-MTO, da nur in Gegenwart von interkaliertem Wasser dreidimensionale Beugungsbilder zu erhalten sind. Durch die Präsenz von Wasser kann die Kristallinität von Poly-MTO erhalten werden: Eine schonende Präparation für Pulverdiffraktion wird erreicht, indem man

¹ Bei Poly-MTO – wie auch bei vielen anderen Schichtsystemen – sind die einzelnen Schichten in Richtung der kristallographischen \bar{c} -Achse gestapelt.

einen Tropfen einer mit Poly-MTO angereicherter Suspension auf den Probenträger gibt, den Feststoff sedimentieren lässt und überschüssiges Wasser seitlich vorsichtig abzieht. Problematisch bei diesem Prozess ist allerdings die Vorzugsorientierung der Probe. Bedingt durch ihre Morphologie lagern sich die kristallinen Plättchen bevorzugt parallel zum Probenträger an und liegen nicht mehr mit statistischer Orientierung vor – eine notwendige Voraussetzung für die quantitative Auswertungen von Pulverdiffraktogrammen ist damit verletzt.

Für die Strukturbestimmung von Poly-MTO wurde daher nach einer Beugungsmethode gesucht, die folgende Anforderungen erfüllt:

1. Das Problem der Vorzugsorientierung muss umgangen werden. Wegen der Empfindlichkeit der Probe ergeben sich kaum Möglichkeiten, diese zu bearbeiten, um eine homogene Orientierung zu erreichen. Alternativ kann nach einem Probenträger gesucht werden, bei dem keine Anlagerung der Probe auftreten kann, bei der eine Richtung ausgezeichnet ist.
2. Es muss möglich sein, die Probe während der Messung in feuchter Umgebung zu halten.
3. Die Messung muss zügig mit einer frisch präparierten Probe durchführbar sein, um Alterungsprozesse auszuschließen.

Eine Methode, die diese Bedingungen erfüllt, konnte an einem Einkristalldiffraktometer mit Flächenzähler und Heizvorrichtung anhand einer Polymerisation *in situ* realisiert werden. Die Reaktion erfolgt in Glaskapillaren, die gesättigte wässrige Lösungen von MTO enthalten. Hierzu wurden etwa 6 mg MTO und etwa 3 µl Wasser in eine Glaskapillare von 1 mm Durchmesser gegeben. Durch Voruntersuchungen konnte gezeigt werden, dass gerade durch übersättigte MTO-Lösungen Poly-MTO-Proben mit guter Kristallinität erzielt werden können. Überschüssiges MTO, das üblicherweise durch Waschen entfernt wird, stört bei diesem *in-situ*-Experiment kaum. Es liegt entweder als Bodensatz, bei höheren Temperaturen in flüssiger oder gasförmiger Form vor. Die Kapillaren wurden am offenen Ende abgeschmolzen, auf dem Goniometer des Diffraktometers zentriert und in den Gasfluss einer Open-Flow-Heiz-/Kühleinheit gebracht (s. Abb. 5.2). Die folgenden Resultate wurden mit einer Heizphase von 50 °C auf 90 °C bei einer Rate von 4 °C/min und anschließend konstantem Temperaturniveau bei 90 °C erreicht. Die Polymerisation wurde über eine optische Mikroskop-CCD-Kamera und durch kontinuierliche Röntgenaufnahmen verfolgt (1 Bild pro 180 s).

Diese Methode bietet gegenüber herkömmlichen Pulverdiffraktionsverfahren, wie der BRAGG-BRENTANO- oder der GUINIER-Methode, einige entscheidende Vorteile:

- Das Problem der Vorzugsorientierung der Poly-MTO-Schichten gegenüber Trägeroberflächen ist hier deutlich reduziert. Durch die gekrümmte Oberfläche der

Kapillare ist die Orientierung der Fläche über das gesamte Probenvolumen betrachtet rotationssymmetrisch zur Kapillar-Achse. Innerhalb der Kapillare können sich zusätzlich Konvektionsströmungen ausbilden, die zu einer weitgehend freien Orientierung der Poly-MTO-Kristallite führt.

Die Intensitäten für jeden Beugungswinkel 2θ werden über die erlaubten Streurichtungen aufintegriert. Damit werden *alle* Streubeiträge, die von unterschiedlich orientierten Kristalliten stammen, berücksichtigt. Bei herkömmlichen Verfahren erfassen die Detektoren nur Ausschnitte aller möglichen Streurichtungen zu einem gegebenem Winkel 2θ .

Zur einfachen Steigerung der Probenhomogenität rotiert die Kapillare während der Messung, analog zu bekannten Verfahren.

- Durch den abgeschlossenen Reaktionsraum kann kein Wasser entweichen. Eine mögliche Alterung der Probe durch Oxidation an Luftsauerstoff oder durch Entweichen potentieller Zersetzungsprodukte ist ausgeschlossen, so dass eine hohe Probenqualität gewährleistet ist.
- Die Messung erfolgt ohne Zeitverlust unmittelbar nach der Reaktion der Probe. Durch die hohe Strahlintensität der verwendeten Drehanode (Bruker FR591) und aufgrund des vollständigen Integrationsverfahrens erhält man ein sehr gutes Signal/Rausch-Verhältnis. Dieses wird durch den empfindlichen und rauscharmen *imaging-plate*-Flächendetektor (MAR 345) noch unterstützt. Dadurch ist bereits nach 30 min Belichtungszeit ein qualitatives Optimum der Messung erreicht. (Bei BRAGG-BRENTANO-Diffraktometern mit Einzelzählrohr sind Belichtungszeiten um 10 h typisch, um bei Poly-MTO-Proben ein gutes Signal/Untergrund-Verhältnis zu erzielen.)
- Die Messung der Probe kann *während* ihrer Reaktion *in situ* erfolgen. Dies bietet zusammen mit der schnellen Datenerfassung die Möglichkeit, den Reaktionsprozess selbst zu untersuchen. Durch die kleinen Maße des Reaktionsraums (Wandstärke: 0.1 mm) und die schnelle und genaue Temperaturregelung der Open-Flow-Einheit ist die Vorgabe eines exakten Temperaturprofils für die Probe möglich. Somit kann zusätzlich der Reaktionsumsatz und die Temperaturabhängigkeit untersucht werden – optisch und zugleich per Beugungsexperiment.
- Hier ist es möglich, während der Reaktion Übergänge von einzelkristallinem Material (bspw. MTO-Kristallen) zu einer polykristallinen Pulverprobe (Poly-MTO) zu verfolgen. Bei einem herkömmlichen Pulverdiffraktometer können zufällig in den Detektor streuende Einzelreflexe nicht erkannt werden. Sie verursachen starke zusätzliche Fehlintensitäten im Pulverdiffraktogramm.

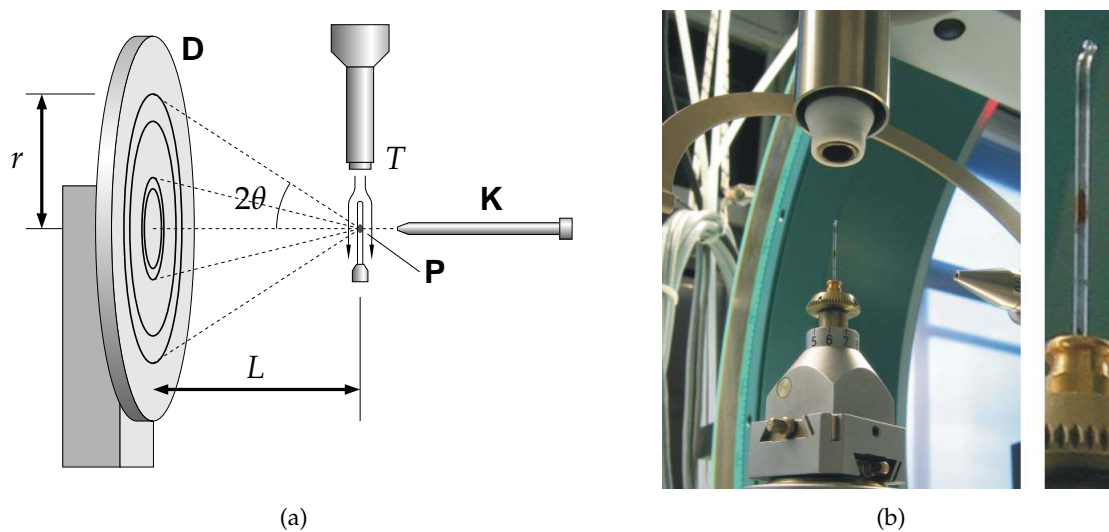


Abbildung 5.2: Geräteaufbau des Diffraktionsexperiments (a) für *in situ* Reaktion in einer Glaskapillare (b). Gekennzeichnete Komponenten: Probe (P), Heiz-/Kühleinheit (T), Detektor (D), Kollimator (K).

Dieses Röntgenverfahren eignet sich besonders gut im Falle von Poly-MTO. Von BRAGG-BRENTANO- und GUINIER-Pulverdiffraktogrammen ist die Metrik von Poly-MTO als tetragonales Kristallsystem bereits bekannt: $a = 3.728(1) \text{ \AA}$, $c = 16.516(5) \text{ \AA}$ (HERRMANN *et al.*, 1995; SCHERER, 1994). Aufgrund des hoch symmetrischen Kristallsystems und der relativ kurzen Zellkonstante a sind die Reflexpositionen auf der 2θ -Skala gut getrennt. So sind die etwas breiteren Reflexprofile, die das *in-situ*-Messverfahren liefert, nicht störend. Sie sind bedingt durch die Geometrie der Probe.²

Eine weitere Optimierung dieses Verfahrens wäre durch die sog. GANDOLFI-Methode möglich (GANDOLFI, 1967). Hier wird die Probe auf dem Goniometer so rotiert, dass alle Orientierungen während der Messung gleiche Beiträge zum Beugungsbild liefern. Die Ergebnisse der Messungen an Poly-MTO zeigen jedoch, dass in unserem Fall hierfür keine Notwendigkeit besteht, da eine Vorzugsorientierung aufgrund des Messprinzips bereits weitgehend ausgeschlossen werden kann (vgl. Kap. 5.2.3).

² Klassische Pulverdiffraktometer (BRAGG-BRENTANO, GUINIER) arbeiten mit fokussierenden Optiken, dabei kann die Probe eine größere räumliche Ausdehnung einnehmen, ohne dass die Reflexprofile breiter werden. Dieses *in-situ*-Experiment arbeitet mit paralleler Strahlenoptik: Bei einer Strahlbreite von 0.3 mm (\varnothing Kollimator) ist die Reflexverbreiterung hauptsächlich auf die Probentiefe zurückzuführen ($\approx 0.8 \text{ mm}$, Innendurchmesser Kapillare).

5.2 Strukturlösung von Poly-MTO

Zu Beginn der Messung wurden nur BRAGG-Reflexe der noch ungelösten MTO-Einkristalle detektiert. Ab einer Temperatur von etwa 80 °C setzt eine Farbänderung ein: Die farblose MTO-Lösung färbt sich blau. Dies zeigt den Beginn der Polymerisation an. Vermutlich entstehen zunächst Cluster von Poly-MTO, die so kleine Ausmaße aufweisen, dass noch kein metallisches Erscheinungsbild (z. B. Reflexion des einfallenden Lichts, metallischer Glanz) eintreten kann. Der Farbwechsel wird von schwachen Pulverringen begleitet, die im Beugungsbild auftauchen. Eine qualitative Veränderung der Pulverringe mit zunehmender Temperatur findet nicht mehr statt. Die Intensität der Ringe verstärkt sich lediglich im Zeitverlauf, während die Zahl der Einzelreflexe von MTO-Kristallen geringer wird (s. Bildfolge 5.3). Dabei färbt sich die Suspension zunehmend dunkel bis die Innenwände der Kapillare schließlich einen metallischen Kupferglanz zeigen. Nach einer Reaktionszeit von 60 min können im Diffraktogramm keine signifikanten Veränderungen mehr festgestellt werden. Das finale Beugungsbild, dargestellt in Abb. 5.4a, zeigt nur noch die Bragg-Intensitäten von polymerem MTO.

5.2.1 Datenreduktion

Aus den Reflexpositionen eines Pulverdiffraktogramms lässt sich zunächst das Kristallsystem, aufgrund von Auslöschungen oft auch das BRAVAIS-Gitter, und die zugehörigen Gitterkonstanten ableiten. Die Bestimmung der Zelle kann nicht mehr so systematisch wie im Fall von Einkristall-Untersuchungen erfolgen, da sich zu den beobachteten Reflexen kein dreidimensionaler reziproker Raum \vec{g}^* mehr konstruieren lässt (vgl. EWALD-Konstruktion, Abb. 2.4, S. 16). Über statistische Methoden kann das BRAVAIS-

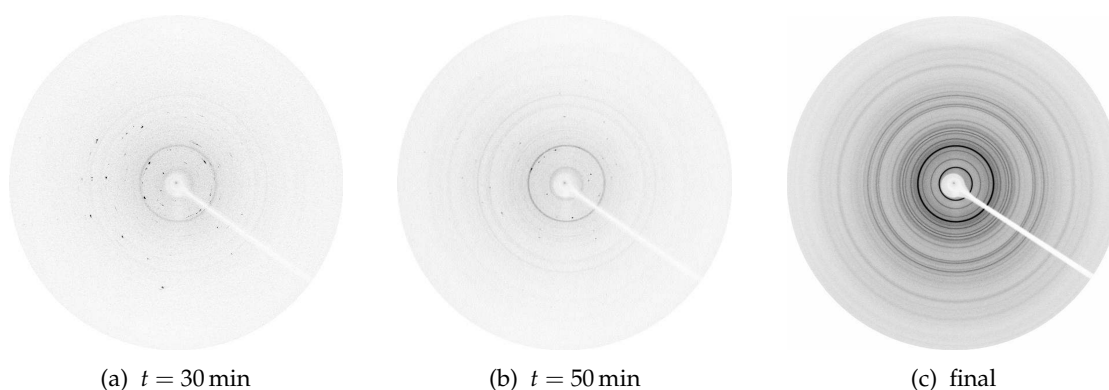


Abbildung 5.3: Reaktionsverlauf der Synthese von Poly-MTO im Beugungsbild. (Diffraktogramme a und b: 2 min belichtet, Diffraktogramm c: 30 min belichtet; Detektorabstand 200 mm.)

Gitter auch aus Pulverdiffraktogrammen ermittelt werden; dies gelingt insbesondere bei höher symmetrischen Kristallsystemen. Die Zellkonstanten des primitiven tetragonalen Gitters von Poly-MTO konnte auch aus bisherigen Diffraktogrammen in unterschiedlichen Messgeometrien bereits gewonnen werden. Die Bestimmung der Atompositionen und damit der eigentlichen chemischen und physikalischen Struktur bedarf der quantitativen Auswertung der Reflexintensitäten. Aufgrund der im vorherigen Abschnitt erörterten Eigenschaften von Poly-MTO war eine klassische Strukturlösung bisher nicht möglich. Basierend auf den Gitterparametern und weiteren Charakteristika im Diffraktogramm konnte jedoch unter Berücksichtigung der physikalischen und chemischen Eigenschaften bereits ein Strukturmodell für Poly-MTO aufgestellt werden (SCHERER, 1994; HERRMANN *et al.*, 1995).

Die im hier vorgestellten Experiment gewonnene Intensitätsverteilung $I(x, y)$ bzw. in Polarkoordinaten $I(r, \phi)$ muss zunächst aufintegriert werden: $I(r) = \int I(r, \phi) d\phi$. Dazu ist eine exakte Kalibrierung des Ursprungs notwendig. Die Position des Primärstrahls ist auf dem Beugungsbild nicht vorhanden, da der Detektor durch eine Maske, den Primärstrahlfänger (*beam-stop*), geschützt ist. Beim Geräteaufbau lässt sich das Zentrum des Detektors nur annähernd (± 0.5 mm) auf die Achse des Primärstrahls justieren. Um das Zentrum exakt zu bestimmen, können die scharf definierten Beugungsringe herangezogen werden: Bei azentrischer Integration mit Versatz v ergibt sich für jeden Reflex ein Doppelpeak. Der Peakabstand entspricht $2v$. Der Koordinatenursprung ist dann gefunden, wenn die Peaks eine optimale Schärfe erreicht haben. Die Genauigkeit, mit der bei dieser Methode die Abweichung des Primärstrahls vom Zentrum ermittelt wird, liegt nach Abschätzung bei < 0.5 mm. Abbildung 5.4 zeigt das Beugungsbild von Poly-MTO mit den deutlich ausgeprägten Ringen³ zusammen mit dem Ergebnis der kalibrierten Integration für $I(r)$. Der zentrale runde Schatten des Primärstrahlfängers erlaubt eine Auswertung des Diffraktogramms erst ab $r_{\min} = 15$ mm (Auswertungsgrenze, Abb. 5.4). Die azentrische Lage zum Plattenmittelpunkt lässt eine Korrektur der Daten $< r_{\min}$ kaum zu. Dies stellt allerdings kein gravierendes Problem dar, da der erste starke Reflex 002 vollständig erfasst ist. Der Reflex 001 ($d_{001} = 16.669(3)$ Å) kann auch bei herkömmlichen Geräten ohne Kleinwinkel-Messoption nur schwer aufgelöst werden und steuert nur wenig Intensität zum Beugungsbild bei ($I_{001}/I_{002} = 0.025$ nach finalem Strukturmodell, Kap. 5.2.3), da er aufgrund der Pseudo-Innenzentrierung der Struktur stark geschwächt ist.

Da es sich bei der entworfenen Messmethode um kein Standardverfahren handelt, müssen die Auswirkungen von Geometrieeffekten auf die Intensität bewertet und gegebenenfalls korrigiert werden. Nachdem die Probe durch eine Glaskapillare luftdicht isoliert worden ist, ergeben sich beim zweimaligen Durchtritt des Röntgenstrahls durch die Glaswand amorphe Streubeiträge. Diese können durch eine Leermessung der Kapillare ohne Probe gut abgeschätzt werden. Die Glas-Streubeiträge werden hauptsäch-

³ Intensität \sim Schwärzungsgrad

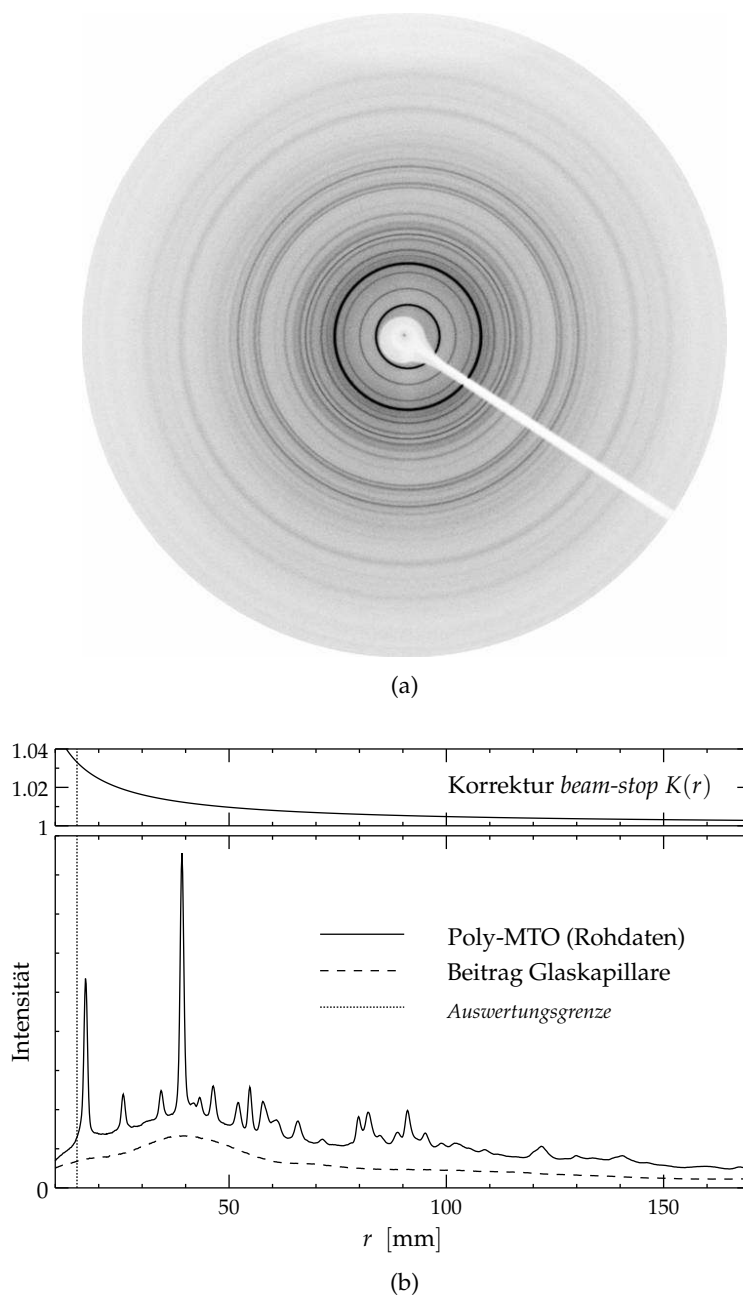


Abbildung 5.4: Beugungsbild von Poly-MTO (a) und aufintegrierte Intensität (b). Der Schatten im Beugungsbild stammt vom Primärstrahlfänger. Die Daten $r < r_{\min} = 15$ mm werden daher nicht ausgewertet (runder Schattenbereich; Auswertungsgrenze), die restlichen Daten wurden bezüglich eines Schattens konstanter Breite korrigiert (Definition der Korrektur $K(r)$ s. Text).

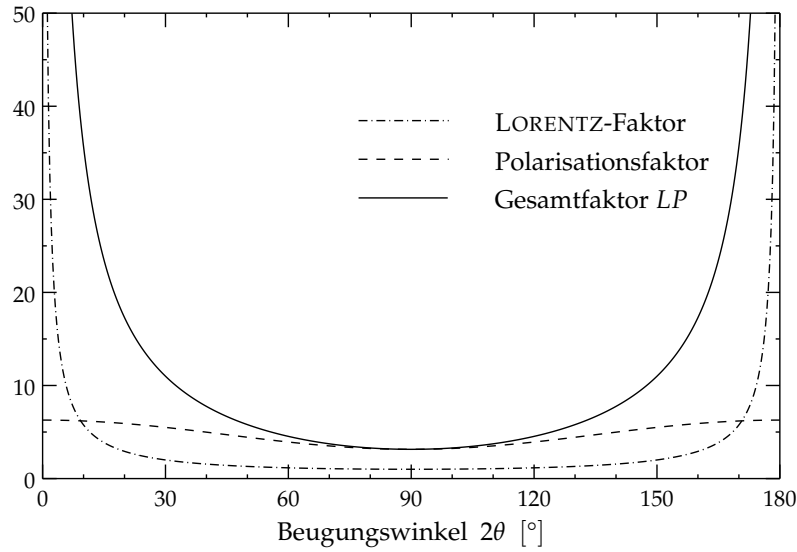


Abbildung 5.5: Für die experimentelle Geometrie berechneter LORENTZ- und Polarisationsfaktor, sowie Gesamtfaktor LP . (Korrekturfaktoren: Kehrwerte.)

lich durch den Primärstrahl verursacht, der die gebeugten Strahlen an Intensität weit übertrifft. Daher sollte der Beitrag des Glases in beiden Fällen Probe/Leermessung praktisch identisch sein. Wie Abb. 5.4b zeigt, kann durch Abzug dieses Beitrags bereits der wesentliche Teil des Untergrunds eliminiert werden.

Einen offensichtlichen Einfluss auf $I(r)$ hat nach Abb. 5.4a auch der Schatten des Primärstrahlfängersteigs. Mit zunehmendem Radius r wächst der Kreisumfang, so dass der Anteil der Intensität kleiner wird, die vom Schatten des Primärstrahls verdeckt wird. Damit ergibt sich zunächst ein Winkel von $\alpha = \sin^{-1}(\frac{B/2}{r})$, den der Schatten der Breite B im Abstand r überdeckt. Aus dem Verhältnis des Gesamtwinkels 2π zum nicht überschatteten Winkelbereich $2\pi - \alpha$ erhält man als Korrekturfaktor für den Schatten somit:

$$K(r) = \frac{2\pi}{2\pi - \sin^{-1}(\frac{B}{2r})} . \quad (5.1)$$

Bei kleinen Radien zeigt die Abschattung die größte Wirkung. Aus Abbildung 5.4b, die im oberen Teil den Verlauf von $K(r)$ wiedergibt, ist jedoch ersichtlich, dass die Abschattung durch den Primärstrahlfänger maximal nur eine Abweichung von 3 % verursacht. Auch wenn der Effekt damit vernachlässigbar ist, wurde er bei der Datenkorrektur berücksichtigt.

Wichtige winkelabhängige Faktoren, die in Form von Korrekturen berücksichtigt werden müssen, sind der LORENTZ- (L) und Polarisationsfaktor (P). Diese werden bei

Verfeinerungen von Pulverdiffraktogrammen üblicherweise nicht im Datensatz $I_o(2\theta)$ korrigiert, sondern auf Seiten der berechneten Intensitäten $I_c(2\theta)$ berücksichtigt. Für den vorliegenden Datensatz wurden zwei Varianten getestet: Im ersten Fall wurden die Daten einer manuellen *LP*-Korrektur unterzogen und die übliche *LP*-Behandlung bei der Verfeinerung deaktiviert. Im zweiten Fall wurde auf eine *LP*-Korrektur der Daten verzichtet und die entsprechenden Faktoren bei der Verfeinerung berücksichtigt.

Die Ableitung des einfachen LORENTZ-Faktors von Seite 29 gilt streng nur für Reflexe, die die EWALD-Kugel auf äquatorialer Ebene schneiden (vgl. Abb. 2.8a, S. 31). Dringen Reflexe in Ebenen darüber oder darunter in die Kugel ein, so verläuft ihr Geschwindigkeitsvektor v bereits flacher zur Kugeloberfläche, das heißt sie überschreiten die Oberfläche in einer längeren Zeitspanne (die Komponente v_\perp wird kleiner). Die Form des LORENTZ-Faktors muss für solche Reflexe erweitert werden.

Im Falle einer Beugungsstudie an einem polykristallinen Pulver werden die Reflexe in der EWALD-Konstruktion jedoch nicht mehr durch Punkte, sondern durch homogene Kugelschalen im reziproken Raum repräsentiert. Diese Schalen liegen konzentrisch um den reziproken Ursprung (vgl. Abb. 2.5a, S. 16). Die Rotation der Probe geht in der EWALD-Konstruktion mit einer Rotation der Kugelschalen um den Ursprung einher – dabei bleibt die Konstruktion quasi statisch; nicht die Geschwindigkeitsvektoren, sondern lediglich die Schnittwinkel zwischen der EWALD-Kugelschale und den Reflexkugelschalen bestimmen den geometriebedingten LORENTZ-Faktor. Da die EWALD-Konstruktion eine Rotationssymmetrie bezüglich der Primärstrahlrichtung aufweist, können alle erlaubten Beugungspositionen auf eine Beugung in der äquatorialen Ebene (s. Abb. 2.8a, S. 31) zurückgeführt werden. Die für diesen Fall auf Seite 29 abgeleitete Form des LORENTZ-Faktors (Gl. 2.41) gilt daher auch für die Geometrie des vorliegenden Streuexperiments:

$$L(\theta) = \frac{1}{\sin 2\theta} . \quad (5.2)$$

Bei der Beugung werden die Streuamplituden verschiedener Polarisationsrichtungen des Strahls unterschiedlich stark abgeschwächt. Den damit verbundenen Intensitätsverlust, der von der Beugungsrichtung abhängig ist, beschreibt der Polarisationsfaktor P . Tritt eine zweimalige Beugung des Strahls auf, wie beim Durchdringen von Monochromator und Probe, so hängt der Schwächungsfaktor von der Orientierung der beiden Beugungsebenen ab. Wird der Strahl bspw. zweimal in dieselbe Richtung gebeugt, so wird jedes Mal dieselbe Polarisationsrichtung faktoriell geschwächt. Stehen die Beugungsebenen dagegen senkrecht zueinander, so sind von dem Schwächungsfaktor unterschiedliche Polarisationsrichtungen betroffen. Die Abschwächung der Gesamtintensität ist im zweiten Fall größer. Die einfache Form der Polarisationskorrektur, die auf Seite 30 angegeben ist, muss daher im Allgemeinen auf den Fall ergänzt werden, dass die beiden Beugungsebenen nicht zusammen fallen. Der Winkel ρ steht dabei für den Winkel zwischen den beiden Beugungsebenen, stellt also gewissermaßen den

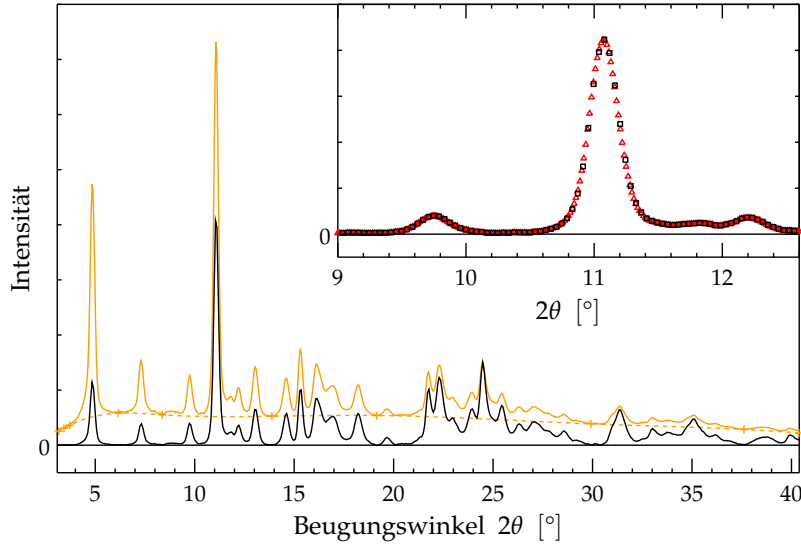


Abbildung 5.6: Abzug des restlichen Untergrunds durch eine Spline-Funktion, die den markierten Stützstellen folgt. Diese wurden dort platziert, wo keine nennenswerte Reflexintensität vorhergesagt wird. Das finale Diffraktogramm wurde bereits allen Korrekturen unterzogen. Im Bildausschnitt ist das Interpolationsverfahren veranschaulicht, mit dem äquidistante Datenpunkte bezüglich 2θ gewonnen werden. Damit keine Information verloren geht, wurden die interpolierten Datenpunkte (Δ) etwas enger als die Messpunkte (\square) gesetzt. (Die Reskalierung auf eine BRAGG-BRENTANO-Geometrie ist hier noch nicht erfolgt.)

„Diederwinkel“ bezüglich des Strahlverlaufs dar (MONACO, 1994):⁴

$$P(\theta, \rho) = \frac{(\cos^2 2\theta \cos^2 \rho + \sin^2 \rho)M + \cos^2 2\theta \sin^2 \rho + \cos^2 \rho}{1 + M}, \quad (5.3)$$

$$P(\theta) = \int_0^{2\pi} P(\theta, \rho) d\rho = (1 + \cos^2 2\theta) \pi. \quad (5.4)$$

Da der Monochromator eine feste Lage bezüglich des einfallenden Strahls hat, wird der Winkel ρ von 0 bis 2π durchlaufen, wenn man einem Beugungsring folgt. Entsprechend erhält man durch das Integral über ρ den Polarisationsfaktor $P(\theta)$ der summierten Daten $I(\theta)$. Aufgrund der speziellen Integrationsgrenzen verschwindet der vom Monochromator abhängige Parameter M in der Formel.

Die diskutierten Faktoren $L(2\theta)$ und $P(2\theta)$ sind graphisch in Abb. 5.5 wiedergegeben; am stärksten wirkt sich der LORENTZ-Faktor aus. Die zugehörigen Korrekturfaktoren ergeben sich aus den Kehrwerten $[LP]^{-1}(2\theta)$.

⁴ Die einfache Form wie in Gl. 2.45 (S. 30) ergibt sich als Grenzfall für $\rho = 0$ bzw. 180° .

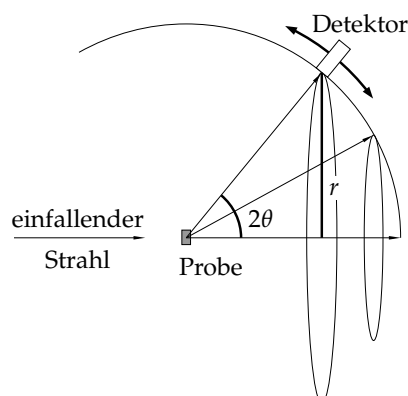


Abbildung 5.7: Bei klassischen Pulverdiffraktometern erfasst der Detektor nur einen Teil der Intensität eines BRAGG-Reflexes. (Die gesamte Intensität, wie sie im vorliegenden Experiment aufgenommen wird, ist durch die Ringe repräsentiert. Der Ringumfang beträgt $2\pi r \sim \sin 2\theta$.)

Bevor der experimentell gewonnene Datensatz nach Anwendung dieser Korrekturen weiter analysiert werden kann, muss *erstens* eine Konvertierung in äquidistante Datenpunkte bezüglich des Beugungswinkels 2θ erfolgen, um Kompatibilität zu Software für Strukturbestimmung und -verfeinerung zu schaffen (vgl. Abb. 5.6). Eine direkte Umrechnung der radial äquidistanten Datenpunkte $I(r)$ in $I(2\theta)$ erfüllt diese Bedingung zunächst nicht. *Zweitens* muss für die Kompatibilität zu RIETVELD-Verfahren eine zusätzliche winkelabhängige Skalierung der Intensität vorgenommen werden, die den Datensatz mit einer Standard-Methode vergleichbar macht. Bei BRAGG-BRENTANO-Verfahren wird bspw. ein Einzelzählrohr als Detektor im festen Abstand R um die Probe rotiert (vgl. Abb. 5.7). Da nur ein kleiner Teil des gesamten Beugungsringes detektiert wird, ist die Intensität geringer als im vorliegenden Experiment. Dieser Unterschied hängt vom Beugungswinkel 2θ ab. Gemäß Abb. 5.7 lässt sich eine Umrechnung auf ein BRAGG-BRENTANO-Experiment durch den Faktor $1/\sin 2\theta$ erreichen.

Zur Vorbereitung auf die Strukturlösung wurden die Daten insgesamt folgenden Schritten unterzogen:

- Abzug der Leermessung mit Glaskapillare (pixelweise) (Routine marcombine, KLEIN, 2004).
- Konvertierung $I(r[\text{pixel}])$ nach $I(r[\text{mm}])$ mit einem Skalierungsfaktor von 0.1500 mm/pixel , der sich aus der gewählten Detektorauflösung ergibt ($0.15 \times 0.15 \text{ mm}$, $\varnothing 345 \text{ mm}$).
- Anwendung der *Beam-stop*-Korrektur $K(r)$.
- Umrechnung $I(r)$ nach $I(2\theta)$ mit $2\theta = \tan^{-1}(\frac{r}{L})$ (vgl. Abb. 5.2). Nur für kleine Winkel gilt näherungsweise $2\theta \approx r/L$ bzw. nach BRAGG (Gl. 2.1, S. 13) $d \approx L\lambda/r$ mit $L = 200 \text{ mm}$, $\lambda(\text{Mo } K_{\alpha}) \approx 0.71069 \text{ \AA}$.

- Bestimmung des restlichen Untergrunds und Abzug. Einige Punkte der Kurve, an denen kein Reflexbeitrag vorhergesagt wird, wurden als Untergrund identifiziert und durch Splines verbunden. (Vgl. Abb. 5.6.)
- Anwendung der LP -Korrektur $[L(\theta)P(\theta)]^{-1}$ gemäß Gl. 5.2 bzw. 5.4. Optional können entsprechende Implementierungen der Evaluationssoftware (FULLPROF, RODRÍGUEZ-CARVAJAL, 2001) benutzt werden (s. Kap. 5.2.3).
- Erzeugung eines Datensatzes äquidistant in 2θ . Dafür wurde eine Interpolation der Originaldaten mit kubischen Splines durchgeführt (DIAGRAMPLUS, VOJTA, 1997). (Vgl. Abb. 5.6, Ausschnitt.)
- Reskalierung der Intensität $I(2\theta)$ auf die BRAGG-BRENTANO-Geometrie durch den Faktor $\sin^{-1} 2\theta$. (Bei der RIETVELD-Verfeinerung mittels FULLPROF, RODRÍGUEZ-CARVAJAL, 2001, wurde später mit dieser Geometrie gerechnet.)

5.2.2 Strukturlösung

Werden die in bisherigen Arbeiten ermittelten Zellparameter $a = 3.728(1) \text{ \AA}$, $c = 16.516(5) \text{ \AA}$ (HERRMANN *et al.*, 1995; SCHERER, 1994) an die hier ermittelten Reflexpositionen angepasst, so ergeben sich etwas größere Werte als in der Literatur: $a = 3.7607(4) \text{ \AA}$, $c = 16.669(3) \text{ \AA}$ (finale Verfeinerung). Diese Ausdehnung ist signifikant. Eine Abschätzung der größten Fehlerquelle für die Größenskalierung führt auf den Detektorabstand L , der nach oben genannter Umrechnung $r \rightarrow 2\theta$ näherungsweise proportional zu gemessenen d -Werten des Diffraktogramms ist. Der Abstand L wird manuell justiert und kann mit einem Fehler von 0.5 % behaftet sein. Die Vergrößerung der Elementarzelle von Poly-MTO beträgt jedoch 1 %, sowohl in a - als auch in c -Richtung. Dies ist vor allem auf eine thermische Ausdehnung zurückzuführen. Während jene Messungen von SCHERER (1994) bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, erfolgten diese Messungen bei 90 °C.

Für die Strukturlösung ist es zunächst notwendig, die möglichen kristallographischen Raumgruppen für Poly-MTO einzugrenzen, da es insgesamt 68 tetragonale Raumgruppen gibt. Eine Eingrenzung der LAUE-Klasse über die Bestimmung von Mittelungs- R -Werten ist mit Pulverdiffraktionsdaten aus systematischen Gründen nicht möglich. Potentielle Reflexe, die auf gleiche oder verschiedene Intensität untersucht werden müssten, um LAUE-Klassen des Kristallsystems zu unterscheiden, weisen denselben Beugungswinkel auf. Dadurch werden im Pulverdiffraktogramm nicht nur symmetrieäquivalente Reflexe aufeinander abgebildet.⁵ Zur Reduktion der möglichen Raumgruppen können nur systematische Auslöschungen herangezogen werden.

⁵ Es erfolgt eine Mittelung gemäß der Holoedrie, der Punktsymmetrie des Kristallgitters (vgl. Kap. 3.1).

Ausl.-Symbol	zugehörige Raumgruppen
$P---$	$P4, P\bar{4}, P4/m, P422, P4mm, P\bar{4}2m, P\bar{4}m2, P4/mmm$
$P-2_1-$	$P42_12, P\bar{4}2_1m$
$Pn--$	$P4/n, P4/nmm$

Tabelle 5.1: Mögliche Raumgruppen für die Struktur von Poly-MTO nach Reflexanalyse.

Hierzu wurden die indizierten Reflexe des Diffraktogramms bezüglich aller 31 Auslöschungsvarianten (*Auslöschungssymbole* in der HERRMANN-MAUGUIN-Nomenklatur) untersucht, die im tetragonalen Kristallsystem auftreten können. Die Einhaltung einer Auslöschungsregel kann im Pulverfall jedoch nicht eindeutig bestätigt werden, da immer die Möglichkeit besteht, dass sehr schwache Reflexe auftreten, welche die Auslöschungsregel durchbrechen aber sich kaum vom Untergrund abheben. Umgekehrt liefert ein Durchbrechen von Auslöschungen (bei Ausschluss von Fremdphasen) aber einen eindeutigen Beleg zum Ausschluss des entsprechenden Auslöschungssymbols. So führen im Fall von Poly-MTO die eindeutig beobachteten Reflexe zum Ausschluss aller bis auf drei Auslöschungssymbole: $P---$, $P-2_1-$ und $Pn--$. Eine Übersicht über die Indizierung des Diffraktogramms gibt Abb. 5.8.⁶ Raumgruppen ohne Auslöschung gehören der Gruppe $P---$ an. Raumgruppen aus $P-2_1-$ führen im relevanten Reflexbereich zu einer Auslöschung des 100-Reflexes. Wie aus der Abbildung ersichtlich findet sich der 100-Reflex in der Flanke des 101-Reflexes. Der Verlauf dieser Flanke zeigt allerdings auch bei Reskalierung der Intensität keine Schulter, die auf einen verdeckten Reflex hindeuten könnte. Das Vorhandensein einer zweizähligen Schraubenachse in Richtung \vec{a} und \vec{b} erscheint daher als eine mögliche sinnvolle Annahme.⁷ Ähnliche Auslöschungen verursacht eine Gleitspiegelebene senkrecht zu \vec{c} mit Gleitrichtung $\vec{a} + \vec{b}$ bzw. $\vec{a} - \vec{b}$, wie Abb. 5.8b zeigt. Der zusätzlich ausgelöschte Reflex 210 ist im Diffraktogramm nicht zu erkennen. Damit sind auch Raumgruppen der Auslöschung $Pn--$ in Betracht zu ziehen. Eine Zusammenstellung der zwölf potentiellen Raumgruppen ist in Tabelle 5.1 gegeben. Das Strukturmodell für Poly-MTO nach SCHERER (1994) gehört der Raumgruppe $P4mm$ an.

Für die Strukturlösung ist es sinnvoll, tendenziell die höchst mögliche Symmetrie anzusetzen. Dies limitiert zunächst die Anzahl der strukturellen Freiheitsgrade und engt bei der Struktursuche und -verfeinerung so den Lösungsraum ein. Das damit gefundene Modell kann anschließend auf Plausibilität geprüft und weiter relaxiert werden. Das

⁶ Da \vec{a} und \vec{b} im tetragonalen System äquivalente Achsen sind, unterscheidet man nicht zwischen Reflexen hkl und khl .

⁷ Im tetragonalen Kristallsystem ist die Reihenfolge der Blickrichtungen entlang der vierzähligen Achse $[001]$, der $[100]$ - und der $[110]$ -Richtung definiert. An dieser Reihenfolge orientiert sich die Aufstellung der Symmetriesymbole für Punkt- und Raumgruppen.

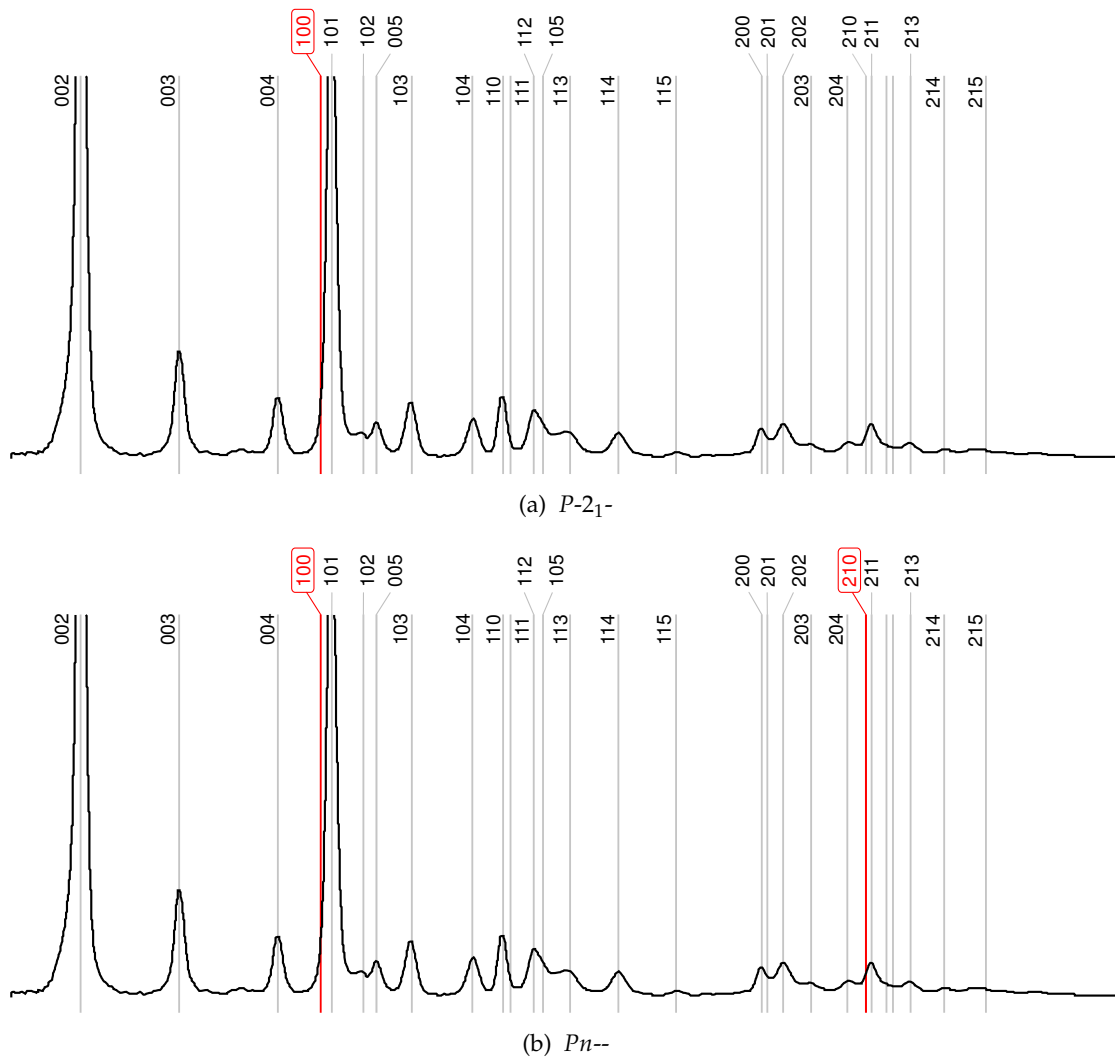


Abbildung 5.8: Indiziertes Diffraktogramm von Poly-MTO. Die Auslöschungen gemäß den Auslöschungssymbolen $P-2_1-$ und $Pn--$ sind in (a) und (b) markiert.

heißt es können Symmetrieelemente systematisch entfernt werden und die Struktur in Untergruppen der ursprünglichen Raumgruppe überführt werden. Außerdem ist die Kontinuität ein Charakteristikum der Transformation vom Realraum zum reziproken Raum, so dass vereinfacht ausgedrückt *fast* erfüllte Symmetrien auch zu *fast* ausgelöschten Reflexen führen. Selbst wenn also schwache Reflexe als vermeintliche Auslöschungen interpretiert würden, so können damit dennoch Strukturmodelle gefunden werden, die der tatsächlichen Struktur sehr nahe kommen. Versuche der Strukturlösung wurden daher in den Raumgruppen $P4_212$, $P\bar{4}_21m$ (Auslöschungssymbol $P-2_1-$), $P4/n$ und $P4/nmm$ (Auslöschungssymbol $Pn--$) unternommen.

Als Lösungsverfahren wurde die PATTERSON-Synthese gewählt, die für Poly-MTO aufgrund der Präsenz eines Schweratoms (Re) besonders erfolgversprechend erscheint. Da in der elementaren Zusammensetzung nur Rhenium als schweres Element und sonst leichte Atome (O, C, H) auftreten, sollten die Beiträge der Re–Re-Abstandsvektoren die PATTERSON-Karte dominieren. So sollten in einem ersten Schritt die Rhenium-Positionen zu bestimmen sein. Nach diesen stärksten Maxima in der PATTERSON-Funktion treten der Intensität nach als nächstes die Maxima hervor, die durch gemischte Beiträge Re–X erzeugt werden ($X = O, C$). Dabei wird eine klare Abstufung der Intensität erwartet. Da eine korrekte Zuordnung von $X = O$ bzw. C aufgrund der PATTERSON-Karte schwierig ist, müssen dafür evtl. chemische Erfahrungswerte für Bindungslängen und -winkel herangezogen werden. Sollte die direkte Bestimmung von Sauerstoff- und Kohlenstoff-Positionen fehlschlagen, so können fehlende Atome durch Differenz-FOURIER-Synthese gefunden werden. Hinweise auf die Wasserstoffpositionen sind aufgrund ihres minimalen Streubeitrags nicht zu erwarten. Für die Strukturlösung wurde das Programmpaket EXPO2004 verwendet (ALTOMARE *et al.*, 2004), das über PATTERSON- und direkte Methoden verfügt.

Die Ergebnisse der initialen Strukturlösungen nach beschriebenem Vorgehen sind in Abb. 5.9 dargestellt. Die einzelnen Programmschritte der Optimierung der Zellkonstanten, der Profilanpassung und der LEBAIL-Entfaltung (LE BAIL *et al.*, 1988) wurden graphisch kontrolliert und durch geeignete Parameter gesteuert. Neben den diskutierten Raumgruppen $P4_212$, $P\bar{4}_21m$, $P4/n$ und $P4/nmm$ wurde auch die Raumgruppe $P4mm$ untersucht, in der das einzige bisher verfügbare Strukturmodell aufgestellt wurde. In den Raumgruppen $P\bar{4}_21m$ und $P4mm$ schlug bereits die Bestimmung der Rheniumpositionen fehl, wie in Abb. 5.9 deutlich zu erkennen ist; auch alternative direkte Methoden führten hier nicht zum Ziel. Dagegen lieferten die Raumgruppen $P4_212$, $P4/n$ und $P4/nmm$ sehr ähnliche Positionen für die Rhenium-Atome. Ähnlich bedeutet in diesem Sinne, dass sich bei allen Raumgruppen dasselbe strukturelle Grundgerüst ergab. Da vergleichbare spezielle Lagen an unterschiedlichen Positionen der Einheitszelle in den einzelnen Raumgruppen angeordnet sind, ist dies nicht intuitiv aus den Abbildungen ersichtlich. Hierzu müssen die lokalen Symmetrien und gegenseitigen Lagen der WYCKOFF-Positionen in den Raumgruppen analysiert werden (HAHN, 2002). Die Rhenium-Koordinaten erlauben bereits an dieser Stelle der Strukturlösung, die alter-

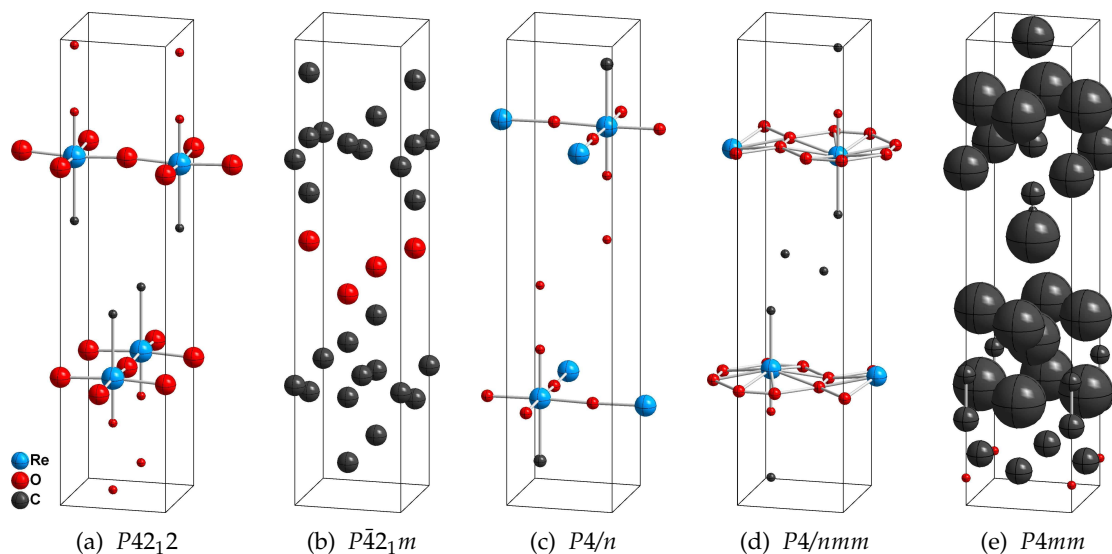


Abbildung 5.9: Erste Strukturvorschläge der Poly-MTO-Struktur nach isotroper Verfeinerung der gefundenen Lagekoordinaten. Sie basieren auf den automatisierten PATTERN-Suchalgorithmen in EXPO2004 bei Vorgabe der angeführten Raumgruppen und anschließender Differenz-FOURIER-Synthesen. (Teilbild d: Mögliche O-Fehlordnung.)

nierenden Schichtabstände in Poly-MTO zu ermitteln: Als Abstände zwischen den Ebenen, in denen die Rhenium-Atome liegen, ergeben sich für die Modelle in $P4_212$, $P4/n$ und $P4/nmm$ in konsistenter Weise: 7.33 Å, 7.30 Å, 7.26 Å bzw. 9.37 Å, 9.36 Å, 9.40 Å.

Sauerstoff- und Kohlenstofflagen konnten durch Differenz-FOURIER-Synthesen bestimmt werden. Die Schichten sind durch verbrückende Sauerstoffe vernetzt. In der \vec{c} -Richtung wird jede Schicht durch eine Oxo- bzw. Methyl-Gruppe (C) abgeschlossen. Das gefundene Strukturmotiv entspricht somit dem erwarteten Aufbau von Poly-MTO, wie später erörtert wird.

Die besetzten Atompositionen gehören in allen drei Fällen nur speziellen Lagen an, die sich durch erhöhte lokale Symmetrie auszeichnen. Jedes Atom, das durch Differenz-FOURIER-Methode auf allgemeinen Lagen gefunden werden konnte, erwies sich in darauffolgenden Verfeinerungsversuchen als instabil bezüglich seiner Lagekoordinaten. Eine Analyse der Strukturen auf Zugehörigkeit zu höher symmetrischen Raumgruppen mit Hilfe von Gruppe-Obergruppe-Beziehungen zeigte, dass alle Modelle der gemeinsamen Obergruppe $P4/nmm$ angehören. (Für die Transformation nach $P4/nmm$ ist eine Verschiebung des Ursprungs notwendig, vgl. zugehörige Obergruppen bspw. bei HAHN, 2002.) Die Strukturen aus $P4_212$ und $P4/n$ lassen sich dadurch auf dasselbe Modell zurückführen. $P4/nmm$ ist die höchst mögliche Raumgruppe in Bezug auf die Symmetrie der Struktur. Dies belegt beispielsweise eine Untersuchung mit dem Al-

Variante	Raumgr.	LP-Korr.	Zuverlässigkeitskriterien (R [%])						Verfeinerte Größen (d [Å])		
			R_B	R_F	R_p	R_{wp}	R_e	S	G	$Re=O$	$Re-C$
in-situ-Exp.	<i>P4/nmm</i>	FULLPROF	13.9	13.5	19.7	28.9	8.84	3.3	1.024(4)	1.65(3)	2.10(5)
	<i>P42₁2</i>	FULLPROF	13.9	13.5	19.7	28.9	8.83	3.3	1.024(4)	1.65(3)	2.10(5)
	<i>P4/nmm</i>	Gl. 5.2, 5.4	24.3	14.7	31.4	38.4	10.6	3.6	0.955(5)	1.63(2)	2.30(3)
mit Fehlordn.	<i>P4/nmm</i>	FULLPROF	13.8	13.7	19.9	29.3	8.84	3.3	1.025(4)	1.67(3)	2.08(5)
Std.-Exp. [†]	<i>P4/nmm</i>	FULLPROF	28.3	17.5	50.2	50.5	21.2	2.4	1.21(5)	1.66*	2.05*
bish. Modell [‡]	<i>P4mm</i>	FULLPROF	19.5	15.8	24.5	34.7	8.82	3.9	1.046(5)	1.77*	2.18*

Tabelle 5.2: Ergebnisse verschiedener Verfeinerungen. Das finale Modell ist grau unterlegt. ([†] Alternatives BRAGG-BRENTANO-Experiment in Reflexion: Die Probe wurde auf dem Probenträger absedimentiert und überschüssiges Wasser vorsichtig abgezogen. [‡] Bisheriges Modell nach HERRMANN *et al.* (1995). * Mindestens ein Atom blieb fixiert.)

gorithmus nach LE PAGE (1988, 1987). Die in *P4/nmm* ursprünglich gelöste Struktur unterscheidet sich von den beiden anderen nur in der Anordnung der verbrückenden Sauerstoffe: Hier könnte eine Fehlordnung deutlich werden.

5.2.3 RIETVELD-Verfeinerung

Zur genaueren Strukturbestimmung wurden die Modelle einer RIETVELD-Verfeinerung mit dem Programm FULLPROF (RODRÍGUEZ-CARVAJAL, 2001) unterzogen. Hier wurde der Einfluss von Vorzugsorientierung, Temperaturfaktoren (ADPs), Fehlordnung, verwendeter Korrekturen und des Raumgruppentyps analysiert. Als Qualitätskriterien können verschiedene Güte-Faktoren dienen, die in Kap. 2.5.2 beschrieben wurden. Die Verfeinerung wird auf die Minimierung der gewichteten Intensitätsdifferenzen hin optimiert und durch den Güteparameter R_{wp} bewertet. Den R -Werten, die aus der Einkristall-Diffraktometrie bekannt sind, kommen jedoch die R_B - und R_F -Parameter am nächsten (YOUNG, 2002). Die Güte S (*goodness of fit*) gibt das Verhältnis zwischen R_{wp} und dem erwarteten Wert R_e wieder, der die Parameterzahl berücksichtigt. Als weitere Indikatoren wurden einige Strukturparameter ausgewählt. Die Ergebnisse der Verfeinerungen sind in Tabelle 5.2 aufgeschlüsselt und werden in der folgenden Zusammenfassung kurz diskutiert:

- Eine Abhängigkeit von der Wahl der bislang selektierten Raumgruppen (*P4/nmm*, *P42₁2*, *P4/n*) ist nicht gegeben, wie der exemplarische Vergleich zwischen den Verfeinerungsergebnissen der Raumgruppen *P4/nmm* und *P42₁2* in Tabelle 5.2 anzeigt. Dies wird auch nicht erwartet, nachdem die zu verfeinernde Struktur in beiden Raumgruppen beschrieben werden kann. Aufgrund einer geringeren Anzahl von Symmetrieelementen in *P42₁2* wäre jedoch eine Relaxation der Struktur aufgrund zusätzlicher Freiheitsgrade möglich. Dieser Fragestellung widmet sich

der anschließende Abschnitt 5.2.4 genauer.

- Die *LP*-Korrektur wurde in zwei Varianten getestet. Einerseits wurden Korrekturen, wie ab Seite 103 beschrieben, gemäß den *Gleichungen* 5.2, 5.4 separat durchgeführt. Bei der Verfeinerung wurde dementsprechend eine automatische *LP*-Korrektur deaktiviert. In einer zweiten Variante wurde auf eine entsprechende Vorbehandlung der Daten verzichtet und stattdessen *LP*-Korrekturen aus FULLPROF verwendet. Wird eine *LP*-Korrektur gänzlich unterlassen, so können die Daten nicht verfeinert werden; das Modell erweist sich dann als völlig instabil. Bei separater *LP*-Korrektur (Korrektur der gemessenen Intensität I_o) bzw. einer *LP*-Korrektur durch FULLPROF (Korrektur der berechneten Intensität I_c) gelingt eine Verfeinerung, die zu ähnlichen Geometrieparametern führt (vgl. Tab. 5.2). Die Korrektur-Variante in FULLPROF liefert nach den *R*-Werten ein besseres Ergebnis.

Dieser Unterschied in den *R*-Werten beruht nicht etwa auf fehlerhaften Korrekturen, sondern auf einem intrinsischen Gewichtungswiderspruch. Die RIETVELD-Verfeinerung minimiert die Größe $\Delta I(2\theta) = I_o - I_c$. Deshalb besteht ein großer Unterschied, ob Korrektur-Faktoren $[LP]^{-1}$ auf der Seite von I_o (*LP* separat), oder als Kehrwert auf der Seite von I_c (*LP* FULLPROF) angewandt werden. Die erste Variante von $\Delta I(2\theta)$ ist gerade um den winkelabhängigen Korrekturfaktor $[LP(2\theta)]^{-1}$ kleiner als die zweite. Dadurch bekommen Reflexe mit zunehmendem 2θ bei der Minimierung von $\Delta I(2\theta)$ immer stärkeres Gewicht (vgl. *LP*(2θ)-Verlauf in Abb. 5.5, S. 103). Da die Intensitätswerte mit steigendem 2θ aber immer ungenauer werden (geringere Intensität, zunehmende inkohärente Streuung), werden die Differenzen $\Delta I(2\theta)$ mit steigenden Winkeln typischerweise immer weniger gewichtet. Diese internen Gewichtungsschemata von RIETVELD-Verfeinerungsroutinen wie FULLPROF werden durch eine *LP*-Korrektur seitens I_o beeinträchtigt. Im Resultat unterscheiden sich die verfeinerten Parameter zwar wenig, allerdings deuten die *R*-Werte auf geringe Unterschiede in der I_o/I_c -Anpassung hin. Um Konformität zu den üblicherweise praktizierten RIETVELD-Verfeinerungstechniken herzustellen, wurde die *LP*-Korrektur ebenfalls auf der Seite der berechneten Intensitäten I_c durchgeführt.

- Der experimentelle Aufbau wurde so gewählt, dass eine Vorzugsorientierung weitgehend ausgeschlossen werden kann. Dies bestätigen die RIETVELD-Untersuchungen: Als übliches Standardmodell für Vorzugsorientierung wurde die MARCH-DOLLASE-Funktion (DOLLASE, 1986)

$$O = [G^2 \cos^2 \alpha_{hkl} + \frac{1}{G} \sin^2 \alpha_{hkl}]^{-\frac{3}{2}} \quad (5.5)$$

unter der Annahme einer plättchenförmigen Kristallitmorphologie verwendet. Diese Annahme wird durch TEM-Untersuchungen unterstützt (HERRMANN *et al.*,

1995). Hierbei gibt α_{hkl} den Winkel zwischen dem Streuvektor und der Normale auf die „Plättchenfläche“ wieder (hier $\{001\}$ -Flächen). Der Winkel wird null, wenn an den Netzebenen gestreut wird, die parallel zur Plättchenfläche verlaufen. Würde eine Vorzugsorientierung die Intensitäten beeinflussen, so nimmt der Verfeinerungsparameter Werte $G < 1$ an.⁸ Die hier gewonnenen Werte $G \simeq 1$ setzen die MARCH-DOLLASE-Funktion gleich eins; Vorzugsorientierung spielt in unserem Experiment demnach keine signifikante Rolle.

- Atomare Temperatur- oder Auslenkungsparameter (ADPs) wurden im Modell isotrop verfeinert. Für die Rhenium-Atome ergeben sich relativ große Faktoren, wie sie auch in den Startstrukturen, Abb. 5.9a, c und d, gefunden wurden. Da der Auslenkungsparameter am Kohlenstoff bei einer unabhängigen Verfeinerung sehr kleine Werte annimmt, wurden die isotropen ADPs der Kohlenstoff- und Sauerstoffatome auf einen gemeinsamen Wert verfeinert. Der unrealistische Auslenkungsparameter, der bei unabhängiger Verfeinerung am Kohlenstoff entsteht, ist plausibel, da das Modell die atomare Umgebung des Kohlenstoff nur unzureichend beschreibt: So fehlen die Wasserstoffatome der Methyl-Gruppe. Da die Re–C-Achse auf einer vierzähligen Symmetrieachse liegt, müsste die Methyl-Gruppengeometrie über ein komplexes Fehlordnungsmodell nachgebildet werden.⁹ Nach chemischen Analysen durch ICP und Elementaranalyse (HERRMANN *et al.*, 2006) wird außerdem erwartet, dass etwa 20 % der Methyl-Gruppen vakant sind. So müsste neben der Fehlordnung auch noch eine *Fehlbesetzung* der Methyl-Gruppe berücksichtigt werden. Die Bestimmung präziser ADPs stößt somit an die Grenze der Auswertbarkeit und Qualität des Datensatzes.
- Absorption spielt bei dem Datensatz ebenfalls eine zu vernachlässigende Rolle. Ausgehend vom Strukturmodell besitzt Poly-MTO zwar einen relativ großen Absorptionskoeffizienten von $\mu(\text{Mo } K_{\alpha}) = 25.67 \text{ mm}^{-1}$; dieser ist durch den gewählten Messaufbau im Vergleich zu Messungen mit Cu K_{α} -Strahlung jedoch drastisch reduziert worden ($\mu(\text{Cu } K_{\alpha}) = 49.63 \text{ mm}^{-1}$) (PLATON, SPEK, 2005). Eine Absorptionskorrektur wirkt sich in verschiedenen getesteten Modellen deshalb primär nur auf den Skalierungsfaktor aus. Eine qualitative Verbesserung des Modells ist nicht feststellbar.
- Um eine Referenz für die Qualität der Auswertung zu erhalten, wurde zum Vergleich eine Verfeinerung einer Standardmessung von Poly-MTO auf einem

⁸ Die Relation gilt für plättchenförmige Kristallite in transmittiver Beugung. In Reflexion bewirkt eine Vorzugsorientierung Werte $G > 1$. Bei der Referenzmessung in BRAGG-BRENTANO-Geometrie zeigt sich damit eine starke Wirkung der Vorzugsorientierung (vgl. Tab. 5.2).

⁹ Die erwartete $-\text{CH}_3$ -Gruppe mit weitgehend dreizähliger Symmetrie lässt sich in den tetragonalen Raumgruppen nicht beschreiben: Die Re–C-Bindung liegt in allen untersuchten Modellen (verschiedene tetragonale Raumgruppen) auf einer vierzähligen Achse.

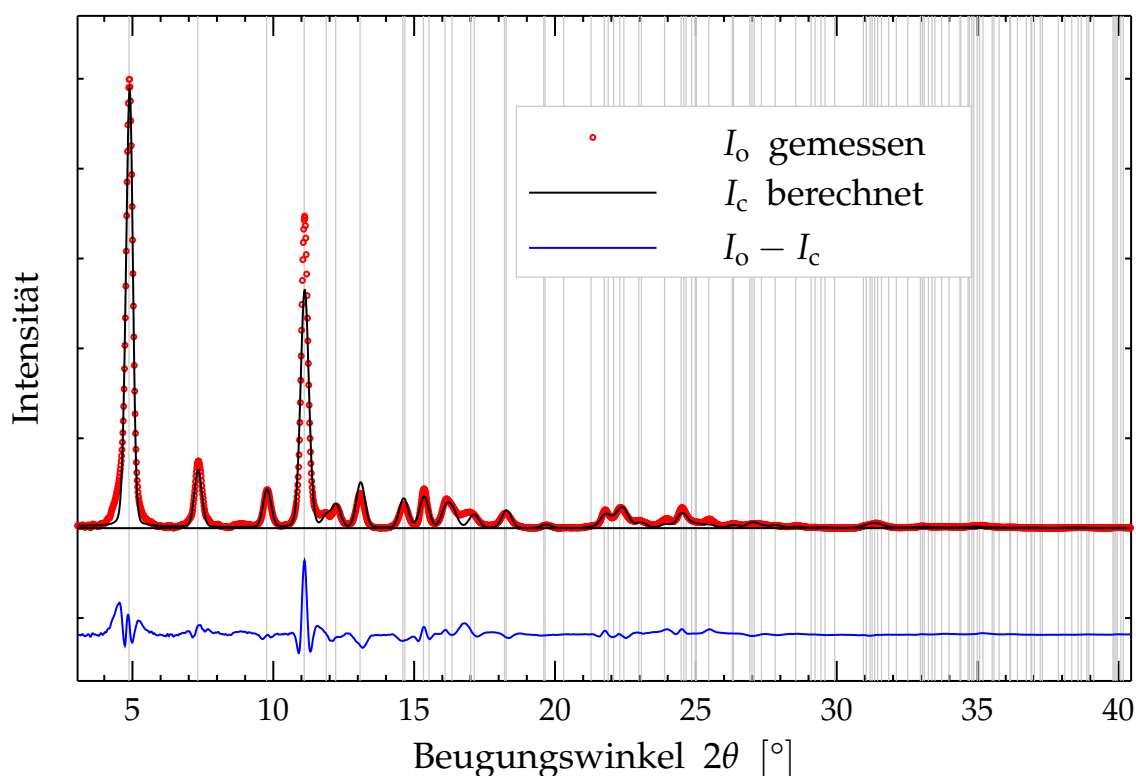


Abbildung 5.10: Finale RIETVELD-Verfeinerung von Poly-MTO basierend auf der Raumgruppe $P4/nmm$.

BRAGG-BRENTANO-Diffraktometer durchgeführt. Dazu wurde das Strukturmodell verwendet, das bei der Polymerisation *in situ* gewonnen wurde; eine Optimierung der Geometrie war nicht stabil. Umgekehrt wurde eine Verfeinerung der Daten der Polymerisation *in situ* mit dem bisherigen Strukturmodell (Raumgruppe $P4mm$, HERRMANN *et al.*, 1995) versucht. Das Modell erwies sich jedoch als nicht stabil. Die bestmöglichen R -Werte dieser Verfeinerungstests gibt ebenfalls Tab. 5.2 wieder.

Wie gut das verfeinerte *finale* Strukturmodell das Diffraktogramm reproduziert, ist in Abbildung 5.10 dargestellt – die Gütefaktoren sind in Tabelle 5.2 zu finden (grau unterlegte Werte). Die Abbildungen 5.11 zeigen die Struktur in verschiedenen Darstellungen.

Den Schichtaufbau von Poly-MTO zeigt Abb. 5.11a mit Blickrichtung entlang der Diagonalen $\vec{a} + \vec{b}$. Alternierend treten kürzere und längere Schichtabstände von 7.29(1) Å bzw. 9.37(1) Å auf (Abstand der Rhenium-Atome in Richtung \vec{c}). Dies wird bedingt durch die homogene Anordnung der Methyl-Gruppen zur einen Seite und der

Bind.-Längen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Re–Re	3.7607(4)	O1=Re–O2	91.9(8)
Re–O2	1.881(1)	C–Re–O2	88.1(9)
Re=O1	1.65(3)	O2 ^a –Re–O2 ^b	176.1(7)
Re–C	2.10(5)	O2 ^a –Re–O2	89.9(6)
O1...O3	2.09(4)	C–Re=O1	180

Tabelle 5.3: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel des Poly-MTO-Modells. (Symmetrie-erzeugte Atome: ^a($\bar{y} + \frac{1}{2}, x - 1, z$), ^b($\bar{y} + \frac{1}{2}, x, z$).)

Oxo-Gruppen zur anderen Seite der Schicht, so dass zwischen benachbarten Schichten jeweils Methyl- oder Oxo-Gruppen einander zugewandt sind. Diese Anordnung lässt sich strukturell durch die stabilisierende Wirkung der interkalierten Wasserschicht erklären. Die Bindungslänge Re=O1 von 1.65(3) Å weist eindeutig auf einen Doppelbindungscharakter hin, wie sie für den terminierenden Sauerstoff O1 erwartet wird. Die negative Partialladung dieser Oxo-Gruppe verbunden mit der formalen Präsenz von zwei freien Elektronenpaaren ermöglichen es dem Atom O1 bei der Ausbildung von Wasserstoff-Brückenbindungen als Donor aufzutreten. Über solche Brückenbindungen verbrückt die Wasserschicht (O3) die Poly-MTO-Doppelschichten. Die Abstände O1...O3 von 2.09(4) Å und O3...O3 von 3.26(3) Å liegen im Bereich sehr kurzer bzw. langer Wasserstoffbrücken. Für die Abbildungen wurden Wasserstoffatome mit typischer Bindungslänge für Wasser $d(\text{O}-\text{H}) = 0.85$ Å am Wasser-Sauerstoffatom O3 ergänzt. Die Trennung der hydrophilen (=O) und hydrophoben (–CH₃) Gruppen ermöglicht mit der eingebauten Wasserschicht eine optimale Stabilisierung der Struktur. Die eindeutig bestimmten alternierenden Schichtabstände sind ein starker Beleg für dieses Modell. Teilbild 5.11b zeigt ein Raumerfüllungsmodell mit VAN-DER-WAALS-Radien aus ähnlicher Blickrichtung wie Abb. 5.11a: Hier wird sowohl die verbrückende Wirkung der Wasserschicht deutlich als auch die dichte Packung der Struktur. So konnten keine Hohlräume mehr gefunden werden, die auf fehlende Strukturfragmente hindeuten könnten (PLATON, SPEK, 2005).

Die Rhenium-Atome in Poly-MTO sind in diesem Strukturmodell verzerrt oktaedrisch koordiniert. Bindungslängen und -winkel können Tabelle 5.3 entnommen werden. Als Referenz für die hier gefundenen Geometriedaten liegen keine vergleichbaren Röntgenstrukturmodelle vor. Es existieren jedoch EXAFS-Messungen zu Rhenium-Bindungslängen in Poly-MTO. Diese führten zu Bindungsabständen, die mit den hier gefundenen grob übereinstimmen: $d(\text{Re}-\text{Re}) = 3.728(3)$ Å, $d(\text{Re}-\text{O}) = 1.864(8)$ Å, $d(\text{Re}=\text{O}) = 1.751(8)$ Å und $d(\text{Re}-\text{C}) = 2.147(3)$ (MUTH, 2000). Da der Autor Poly-MTO aber als einzige Ausnahme in einer Reihe von Rheniumoxid-Verbindungen benennt, bei der keine gute Anpassung der Messkurve durch die Parameter gelang, bleibt un-

klar, wie aussagekräftig die aus den EXAFS-Messungen ermittelten Bindungslängen für Poly-MTO sind.

Da bereits bei der Strukturlösung entsprechende Hinweise aufgetreten sind (vgl. Abb. 5.9d), wurde das Modell auf Fehlordnung hin untersucht. Eine Auslenkung der verbrückenden Sauerstoffe lässt sich stabil verfeinern. Dabei wurde ein gleichmäßiger Besetzungsfaktor für die gesplitteten Positionen von 0.5 angenommen. Abbildung 5.11d stellt das Ergebnis der Verfeinerung mit $\angle(\text{Re}-\text{O}_2-\text{Re}) = 149.7(9)^\circ$ und $d(\text{Re}-\text{O}_2) = 1.95(1) \text{ \AA}$ dar. Die *R*-Werte deuten zwar nicht zwingend auf eine Fehlordnung hin (s. Tab. 5.2, unten), eine Abwinkelung der verbrückenden Sauerstoffe ist strukturell aber sehr wahrscheinlich, vergleicht man Poly-MTO mit anderen Schichtsystemen von Übergangsmetalloxiden (vgl. Kap. 6.1, Abb. 6.3a, S. 168).

Auffällig im finalen Modell ist der große Auslenkungsfaktor am Rhenium (Abb. 5.11c). Im Verhältnis zu den ADPs bei O und C kann eine große Schwingungsamplitude aufgrund der hohen Masse am Rhenium ausgeschlossen werden. Dementsprechend deuten die Auslenkungsparameter auf eine Fehlordnung der Rhenium-Position hin. Dies stünde in Einklang mit den Geometrieoptimierungen an keramischem MTO (DFT-Rechnungen, EICKERLING, 2006), das isoelektronisch zu Poly-MTO ist und ein ähnliches Bindungsgerüst aufweist (vgl. auch Kap. 5.3; die asymmetrische Einheit wurde hier zudem so gewählt, dass sie 2×2 MTO-Moleküle enthält). In den Optimierungen zeigt sich eine Verzerrung des Rhenium-Oktaeders mit unterschiedlichen Bindungslängen $d(\text{Re}-\text{O}_{\text{äqu}})$ und unterschiedlichen Bindungswinkeln $\angle(\text{O}_{\text{äqu}}-\text{Re}-\text{O}_{\text{äqu}})$, sowie mit $\angle(\text{O}=\text{Re}-\text{C}) < 180^\circ$. Solche Verzerrungen würden die ungewöhnlichen Auslenkungsparameter des Rhenium in der idealisierten Poly-MTO-Struktur des hier gefundenen Modells erklären.¹⁰

In den vermessenen Pulverdiffraktogrammen von Poly-MTO treten keine Überstrukturreflexe auf, die Anlass zu einer Vergrößerung der asymmetrischen Einheit geben würden. Hinweise auf Überstrukturen geben allerdings einzelne TEM-Beugungsaufnahmen an Poly-MTO-Kristalliten (SCHERER, 1994; HERRMANN *et al.*, 1995). Diese zeigen teilweise diffus ausgeschmierte Reflexe und teilweise scharfe Überstrukturreflexe in der *hk0*-Ebene. Solche Phänomene können Indizien für eine statistische bzw. periodische Fehlordnung sein.

¹⁰ Die Beugungsdaten wurden auch bezüglich einer Verkipfung $\angle(\text{O}=\text{Re}-\text{C}) < 180^\circ$ (wie bei der theoretischen Geometrieoptimierung beobachtet) durch Auslenkung der $=\text{O}$ - und $-\text{CH}_3$ -Gruppe untersucht. Dabei wurde ein Fehlordnungsmodell angesetzt, bei dem die entsprechenden Atome O1 und C diagonal zur quadratischen Grundfläche der Rhenium-Positionen ausgelenkt wurden. Aufgrund der vierzähligen Achse $4\|\vec{c}$ am Rhenium kommt es zu vier äquivalenten Auslenkungsvarianten, die alle mit einem Besetzungsfaktor von 0.25 versehen wurden. Die neuen Winkel gegenüber der Vernetzungsebene weichen mit $84(3)^\circ$ für O1 und $85(2)^\circ$ für C jedoch nicht signifikant von 90° ab. Auch die *R*-Werte dieses Fehlordnungsmodells, die kaum von denen des geordneten Modells abweichen, deuten nicht auf das Vorhandensein einer solchen Verkipfung hin.

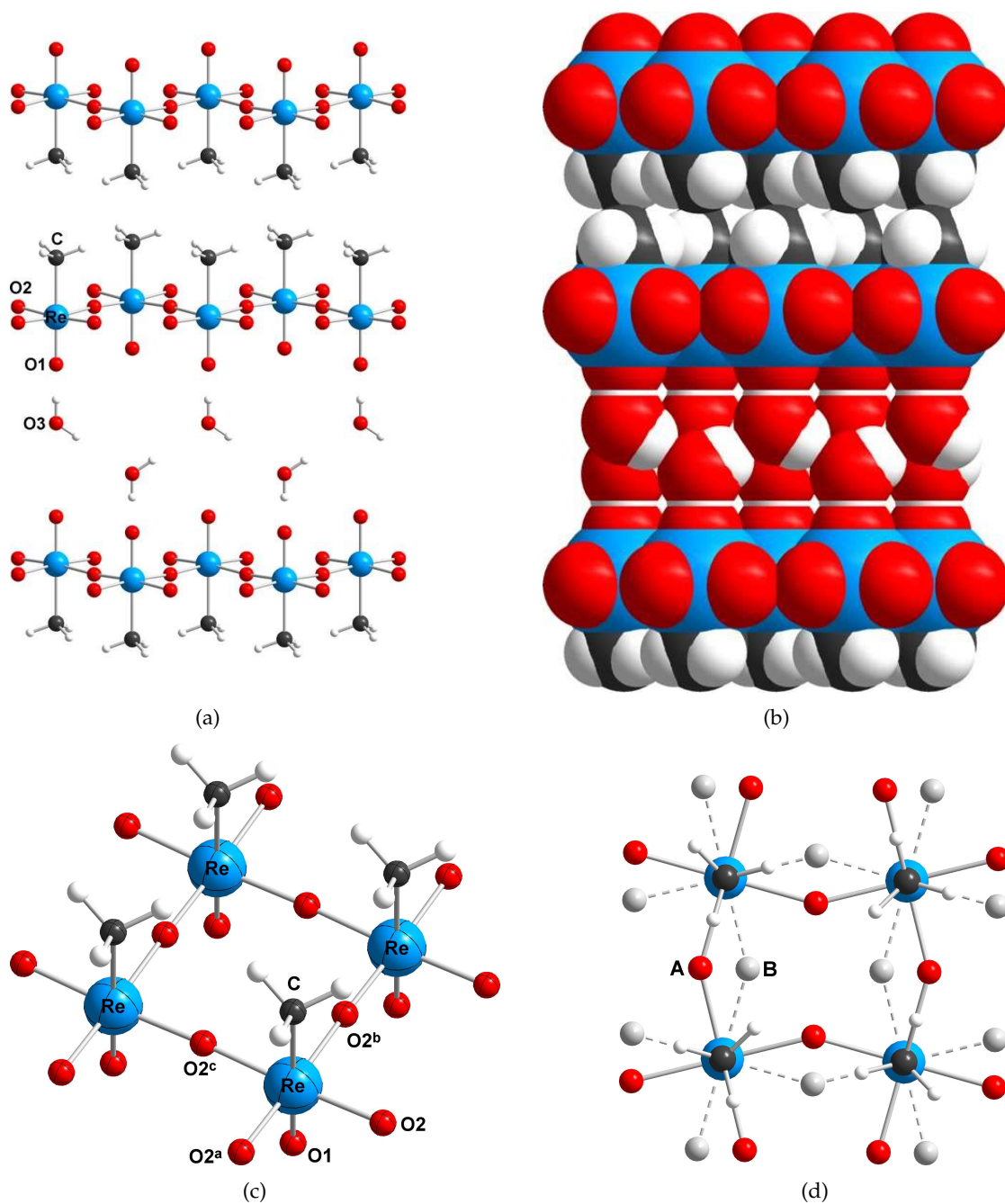


Abbildung 5.11: Darstellungen der Struktur des finalen Modells (a–c). Wasserstoffe wurden ergänzt. Teilbild d zeigt ein alternatives Fehlortnungsmodell mit zwei Positionsvarianten A, B für das Sauerstoffatom O2.

5.2.4 Prüfung der Symmetrie

Da bei Strukturlösungen, die auf Pulverdaten basieren, der Informationsgehalt deutlich schwieriger zugänglich ist als bei Einkristallexperimenten, ist es unumgänglich, die Ergebnisse sorgfältig abzusichern. Dieser Abschnitt soll die Strukturdiskussion abschließen, indem mögliche Relaxationen des Strukturmodells in Untergruppen der Raumgruppe $P4/nmm$ untersucht werden. Die zusätzlichen Freiheitsgrade können Geometrieverzerrungen ermöglichen, die über die untersuchten Fehlordnungsmodelle der Raumgruppe $P4/nmm$ hinausgehen.

Die Wahl der Raumgruppe $P4/nmm$, die für die Verfeinerung der Struktur verwendet wurde, beruhte auf den ersten Strukturlösungen mit Hilfe der PATTERSON-Methode. Hier wurde die Option mit der höchsten Symmetrie gewählt, die mit den Modellen und den beobachteten Reflexbedingungen kompatibel ist. Nun bleibt zu prüfen, ob die Struktur unter Wegnahme von Symmetrieelementen noch relaxiert. Insgesamt können von $P4/nmm$ 26 Untergruppen durch Symmetriereduktion erreicht werden. Wir wollen jedoch nur solche tetragonalen Kristallsysteme betrachten, die sich auf die Auslöschungen $P---$, $Pn--$ und $P-2_1-$ beschränken (vgl. S. 107ff). Von den elf weiteren Raumgruppen, die eines dieser Auslöschungssymbole besitzen (Tab. 5.1), sind nur sieben eine Untergruppe von $P4/nmm$ (s. bspw. AROYO *et al.*, 2006). Diese sind in Tabelle 5.4 zusammen mit ihrem Index und der Translation des Ursprungs bezüglich $P4/nmm$ aufgeführt, Abbildung 5.12 veranschaulicht ihre Gruppe-Untergruppe-Beziehungen untereinander. Die Raumgruppen $P4$ und $P\bar{4}$ sind keine direkten Untergruppen von $P4/nmm$, sondern können in zwei Schritten der Symmetriereduktion erreicht werden.

Da im Strukturmodell in $P4/nmm$ nur einige WYCKOFF-Positionen besetzt sind (4f und 2c; vgl. Tab. A.4, S. 274), kann die Struktur nur ein Wechsel in solche Untergruppen beeinflussen, bei denen Symmetrieelemente dieser speziellen Lagen wegfallen. Dann reduzieren sich Koordinaten-Beschränkungen der speziellen Lagen oder es spalten sich spezielle Lagen auf, so dass Atome, die zuvor symmetrieäquivalent waren, nun unabhängig werden. Dabei werden zusätzliche verfeinerbare Freiheitsgrade gewonnen. Ein Wechsel in eine direkte Untergruppe von $P4/nmm$ beeinflusst die besetzten Lagen des Poly-MTO Strukturmodells nur im Fall von $P4mm$ und $P\bar{4}m2$.

Bei einem Übergang des Strukturmodells in die Raumgruppe $P4mm$ werden Koordinaten-Relaxationen in Richtung \vec{c} möglich. Symmetrieabhängige Atomkoordinaten z und $-z$ können jetzt unabhängig als z_1 und $-z_2$ verfeinert werden (Wegfall der Gleitspiegelebene $n \perp \vec{c}$). Das Strukturmodell von Poly-MTO erwies sich bei Verfeinerung in dieser Raumgruppe jedoch als instabil.

In der Untergruppe $P\bar{4}m2$ spaltet nur die Lage des verbrückenden Sauerstoffs O2 auf; alternierend treten nun die unabhängigen Atome O2a und O2b auf. Diese beiden Sauerstoffe erhalten voneinander unabhängige z -Koordinaten. Eine Relaxation der Struktur in $P\bar{4}m2$ führt zu einer alternierenden Auslenkung der betroffenen Atome O2a und O2b in z -Richtung von 0.02 Å. Auch wenn die Verfeinerung unter verschiedenen Startbedin-

Ausl.	Raumgr.	Index	fehlende Symm.-El.	\vec{t}
P_{---}	$P4$	4	2	$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0)$
	$P\bar{4}$	4	2	$(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, 0)$
	$P4mm$	2	1	$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0)$
	$P\bar{4}m2$	2	1	$(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, 0)$
P_{-2_1-}	$P42_12$	2	1	$(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, 0)$
	$P\bar{4}2_1m$	2	1	$(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, 0)$
Pn_{--}	$P4/n$	2	1	$(0, 0, 0)$

Tabelle 5.4: Tetragonale Untergruppen von $P4/nmm$, die die Reflexbedingungen des Diffraktogramms erfüllen. Die Zahl ΔS der unabhängigen Symmetrieelemente, die der jeweiligen Untergruppe fehlt, lässt sich aus dem Index i der Gruppe in $P4/nmm$ ableiten (z. B. $i = 2^{\Delta S}$, wenn es sich dabei ausschließlich um zweizählige Symmetrieelemente handelt.) Die unterschiedliche Lage von Symmetrieelementen in den Raumgruppen erfordert meist eine Verschiebung des Ursprungs \vec{t} .

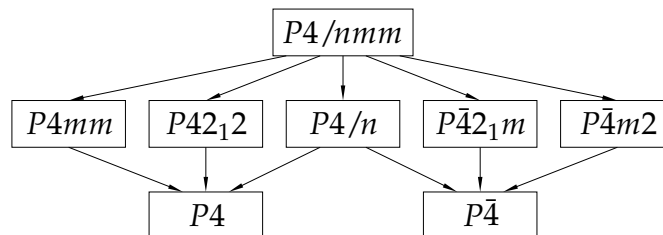


Abbildung 5.12: Maximale Untergruppen von $P4/nmm$. Entlang jedes Pfeils fällt damit genau ein unabhängiges Symmetrieelement weg.

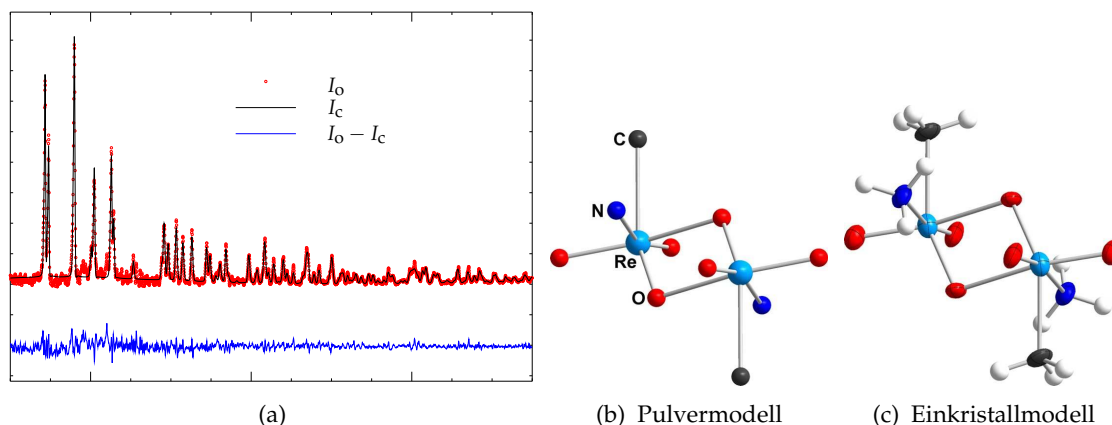


Abbildung 5.13: Testsystem für die Strukturlösung aus Pulverdaten. Die Struktur des dimeren Amin-Addukts von MTO $[\text{CH}_3\text{ReO}_3 \cdot \text{NH}_3]_2$ wurde unabhängig voneinander aus Einkristall- (Struktur c) und Pulverdaten (Struktur b) gelöst. In einer durch LEWIS-Basen unterstützten Polymerisation von MTO stellt dieses Amin-Addukt eine wichtige Vorstufe von Poly-MTO dar (SCHERER *et al.*, in Vorbereitung).

gungen immer stabil zu diesem strukturellen Ergebnis kommt, muss die Signifikanz dieser Koordinatenänderung bezweifelt werden: Sie liegt im Bereich der geschätzten Standardabweichungen und der erwarteten Auslenkungsparameter für O2a/b.

Eine Berücksichtigung der nächsttieferen Untergruppen $P4$ und $P\bar{4}$ kann entfallen, da beim Übergang aus den möglichen Raumgruppen $P4mm$ und $P\bar{4}m2$ keine Freiheitsgrade für die tatsächlich besetzten Lagen hinzukommen.

Da die Strukturfindung anhand von Pulverdaten bisher eher eine Ausnahmestellung besitzt, wurde die Zuverlässigkeit des verwendeten Verfahrens aus EXPO2004 bei der Strukturlösung einer weiteren Rhenium-organischen Verbindung überprüft. Deren monokline Raumgruppe $P2_1/c$ konnte durch analoge Überlegungen wie hier aus dem Pulverdiffraktogramm erschlossen werden. An einem isolierten Einkristall wurde unabhängig davon ein weiteres Strukturmodell bestimmt. Dadurch liegt für die Strukturstudie am Pulver ein geeignetes Referenzsystem vor. Diese Strukturlösung mit anschließender RIETVELD-Verfeinerung führte schließlich zu äquivalenten Ergebnissen, die in Abb. 5.13 skizziert sind.

Diese ausführliche Strukturanalyse ist aufgrund des viel schwerer zugänglichen Informationsgehalts von Pulverdiffraktogrammen im Vergleich zu Einkristalldaten leider unumgänglich. Im Résumé konnte durch diese Untersuchungen das beste Strukturmodell für Poly-MTO in der Raumgruppe $P4/nmm$ gefunden werden, wie es in Abb. 5.11 und Tab. 5.3 vorgestellt wird. Die Abwinkelung der Bindungen in O2, die mit einer Fehlordnung der verbrückenden Sauerstoffe einhergeht, ist sehr wahrscheinlich.

Insgesamt steht das gefundene Modell von Poly-MTO, gebildet durch CH_3ReO_5 -

Oktaeder, im Einklang mit dem beobachteten chemischen Verhalten: Es entspricht dem erwarteten Schichtaufbau. Die schwachen VAN-DER-WAALS-Kräfte zwischen den CH₃-Gruppen ermöglichen ein Gleiten der Schichten wie es auch bei anderen Schichtstrukturen wie MoS₂ oder Graphit beobachtet wird. Das Modell erklärt auch die strukturgebende Wirkung von Wasser. Beim Trocknen von MTO-Proben wird das Wasser entfernt, das die Schichten verbrückt. Als Folge werden Reflexe hkl , mit $l \neq 0$, immer diffuser und verschwinden. Die Schärfe und Intensität dieser Reflexe beruht schließlich entscheidend auf einer periodisch definierten Stapelfolge in \vec{c} -Richtung, die nur durch die verbrückenden Wassermoleküle gewährleistet wird. So bestätigt das Strukturmodell auch weitgehend das Modell, das SCHERER *et al.* aufgrund der genannten Beobachtungen mit chemischer Intuition aus Pulverdiffraktogrammen von Poly-MTO abgeleitet haben (SCHERER, 1994; HERRMANN *et al.*, 1995). Insbesondere konnte der alternierende Schichtabstand bestätigt werden, der die Wasserinterkalation belegt und viele andere Strukturen ausschließen lässt, die theoretisch diskutiert wurden (GENIN *et al.*, 1995). Einige weitere Eigenschaften, die konform zum Strukturmodell gehen, werden später vorgestellt.

Trotz der optimierten Messbedingungen wird auch diese Strukturuntersuchung letztendlich durch die speziellen Eigenschaften von Poly-MTO limitiert. Die größeren Standardabweichungen der Koordinaten in \vec{c} -Richtung spiegeln den Schichtcharakter von Poly-MTO wider. Eine Strukturoptimierung könnte durch ein analoges Streuexperiment mit Neutronen gelingen: Wie Abb. 5.14 verdeutlicht, wird das Röntgendiffraktogramm von den Rheniumbeiträgen dominiert. Streulängen für Neutronen sind dagegen von der Ordnungszahl unabhängig. Der Informationsgehalt über die Koordinaten der leichten Atome steigt. Außerdem findet keine winkelabhängige Schwächung der atomaren Streukraft mehr statt, so dass mehr Reflexe höherer Indizes zum Muster beitragen. Ein geeignetes Experiment am Neutronenreaktor FRM II, Garching, wird derzeit vorbereitet.

5.3 Struktur von keramischem MTO

Um die charakteristischen Eigenschaften von Poly-MTO zu verbessern und kontrollierten Einfluss auf dessen physikalisches Verhalten zu gewinnen wurde im Rahmen dieser Dissertation die Synthese von Poly-MTO variiert. Dabei wurde eine gesinterte, harte Modifikation von polymerem Methyltrioxorhenium entdeckt, die sich im chemischen und physikalischen Verhalten deutlich von Poly-MTO unterscheidet, das aus wässriger Lösung gewonnen wird (HERRMANN *et al.*, 2006).

Beim Aufschmelzen von MTO (Schmelzpunkt: 106 °C) bildet sich eine transparente Schmelze. Unmittelbar nach dem Schmelzen setzt eine Reaktion ein, die zunächst mit einer allmählichen Färbung ins Dunkelblau verbunden ist¹¹ und schließlich zu einem

¹¹ Eine ähnliche Blaufärbung tritt bei der Bildung von Poly-MTO in wässriger Lösung auf. Für die Fär-

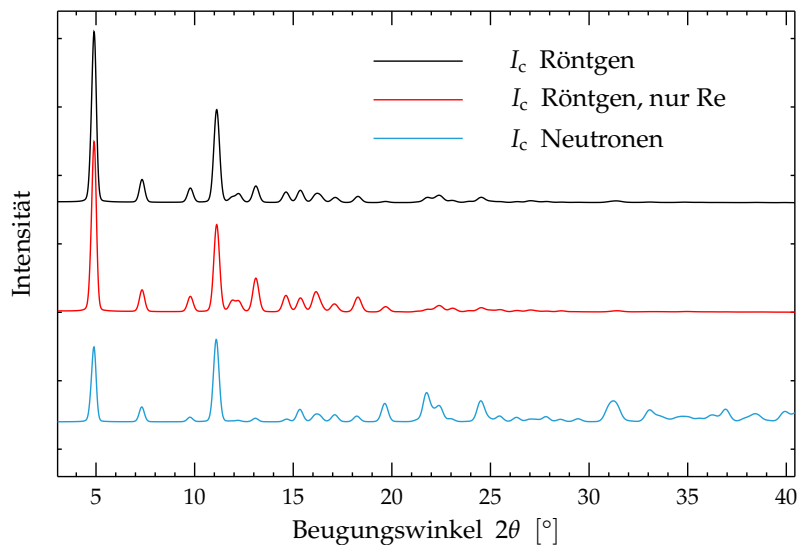


Abbildung 5.14: Simulierte Pulverdiffraktogramme von Poly-MTO für Röntgenbeugung, für Röntgenbeugung nur an den Rhenium-Atomen und für Neutronenbeugung. Zugrunde liegt das ermittelte Strukturmodell und eine Wellenlänge von $\lambda = 0.709320 \text{ \AA}$.

kupferfarbenen metallischen Erscheinungsbild der Probe führt. Wie bei der bekannten Synthese von Poly-MTO aus wässriger MTO-Lösung findet eine Autopolymerisation des MTO statt, die sich hier allerdings völlig frei von Wasser vollzieht. Dementsprechend weist diese neue Modifikation von polymerem MTO ganz andere Eigenschaften als Poly-MTO aus wässriger Lösung auf, das sich als Schichtstruktur beispielsweise sehr leicht verreiben lässt¹². Die neue wasserfreie Modifikation von polymerem MTO verfügt über die mechanischen Eigenschaften einer Keramik und zeichnet sich durch elektrische Leitfähigkeit aus. Um eine klare Unterscheidung zu Poly-MTO zu ermöglichen, wurde für dieses neue Polymer die Bezeichnung *keramisches MTO* gewählt. Keramisches MTO weist eine besondere Härte und Stabilität auf. Es zersetzt sich beispielsweise selbst bei Drücken bis 10 kbar nicht.

Optimale Syntheseergebnisse für keramisches MTO werden erreicht, wenn die Polymerisation von MTO in einen Sinterprozess übergeleitet wird: Die Reaktion verläuft in unter Schutzgas abgeschmolzenen Quarzampullen bei 120–140 °C über einen Zeitraum von 10–72 h (HERRMANN *et al.*, 2006). Ein Einfluss von Wasser kann gänzlich ausgeschlossen werden, wenn die Ampullen vor dem Befüllen einige Stunden bei 1000 °C ausgeheizt und noch im heißen Zustand in die Schutzgasatmosphäre überführt werden.

bung ist vermutlich die anfängliche Bildung von Clustern verantwortlich, vgl. Kap. 5.2, S. 100.

¹² Die Rolle des Wassers in diesem Zusammenhang wurde im vorherigen Kapitel ausführlich erörtert.

Die Eigenschaften von keramischem MTO eröffnen potentielle Anwendungsmöglichkeiten als inhärent leitendes Polymer, dessen Eigenschaften durch Interkalation manipuliert werden können (MILLER *et al.*, 2005). Grundlage für eine gezielte Steuerung der Materialeigenschaften ist ein detailliertes Strukturbild sowie ein fundiertes Verständnis der elektronischen Eigenschaften von keramischem MTO. Die strukturellen und elektronischen Aspekte sollen im Folgenden untersucht werden.

Wie bereits Abbildung 5.1 eingangs dieses Kapitels 5 entnommen werden kann, zeigt keramisches MTO unter dem Mikroskop im Gegensatz zu Poly-MTO eine kompakte Morphologie wie die eines porösen, gesinterten Festkörpers. Makroskopisch erweist sich keramisches MTO als metallisch glänzender Festkörper mit einer Härte, die der von ReO_3 entspricht. Die Sprödigkeit von keramischem MTO ist typisch für oxidische Keramiken, wo inerte, gerichtete kovalente Bindungen zwischen Metall und Sauerstoff einer Formbarkeit des Materials enge Grenzen setzen. Im Gegensatz zu klassischen Perowskiten, die überwiegend in kristalliner Form vorliegen, ist in keramischem MTO der periodische Aufbau erheblich gestört. Einkristalle dieses partiell amorphen Materials konnten bislang nicht isoliert werden. Die Strukturuntersuchung stützt sich daher primär wieder auf Röntgenbeugungsstudien an Pulverproben. Diese enthüllen wesentliche Merkmale des ungewöhnlichen Aufbaus von keramischem MTO.

5.3.1 Pulverdiffraktion

Das Pulverdiffraktogramm keramischen MTOs, Abb. 5.15, lässt sich in einem kubischen System mit Gitterkonstante $a = 3.678(3) \text{ \AA}$ indizieren. Dabei treten nur $hk0$ -Reflexe auf. Die Klasse dieser Reflexe entsteht durch Interferenz von Röntgenstrahlung, die von solchen Atomen reflektiert wird, die in der \vec{a}, \vec{b} -Ebene zueinander *periodisch* angeordnet sind. Die Reflexe enthalten keinerlei Informationen über die Anordnung von Atomen in der \vec{c} -Richtung.

Der Zellparameter a ist nur wenig kürzer als in Poly-MTO ($a = 3.7607(4) \text{ \AA}$ bei 120°C , diese Arbeit; $a = 3.728(1) \text{ \AA}$ bei Raumtemperatur, HERRMANN *et al.*, 1995). Aus diesem Grund – und weil eine strukturelle Verwandtschaft zu Poly-MTO nahe liegt – scheint auch hier die Zellkonstante a dem mittleren Re–Re Abstand in der Struktur zu entsprechen. Diese Annahme bestätigt auch der Vergleich mit der Gitterkonstanten $a = 3.748(1) \text{ \AA}$ von kubischem ReO_3 (Raumgruppe $Pm\bar{3}m$), wo sie mit dem Re–Re Abstand übereinstimmt. Bei diesem Referenzsystem handelt es sich um den Prototypen eines Lückenperowskits. Das Übergangsmetallatom Rhenium wird oktaedrisch durch verbrückende Sauerstoffe koordiniert, so dass sich ein hoch symmetrisches dreidimensionales Netzwerk aus eckenverknüpften $\{\text{ReO}_6\}$ -Oktaedern ergibt. Die Zwischengitterplätze, auf denen im Perowskit gewöhnlich Metallionen sitzen, bleiben unbesetzt. Auch hier liegen entlang der Zellachse \vec{a} die Re–O–Re-Bindungen vor. Offenbar zeichnet sich dieses Strukturmotiv bei keramischem MTO zweidimensional in der \vec{a}, \vec{b} -Ebene wieder ab. Da die Streubeiträge von den Rhenium-Atomen dominiert

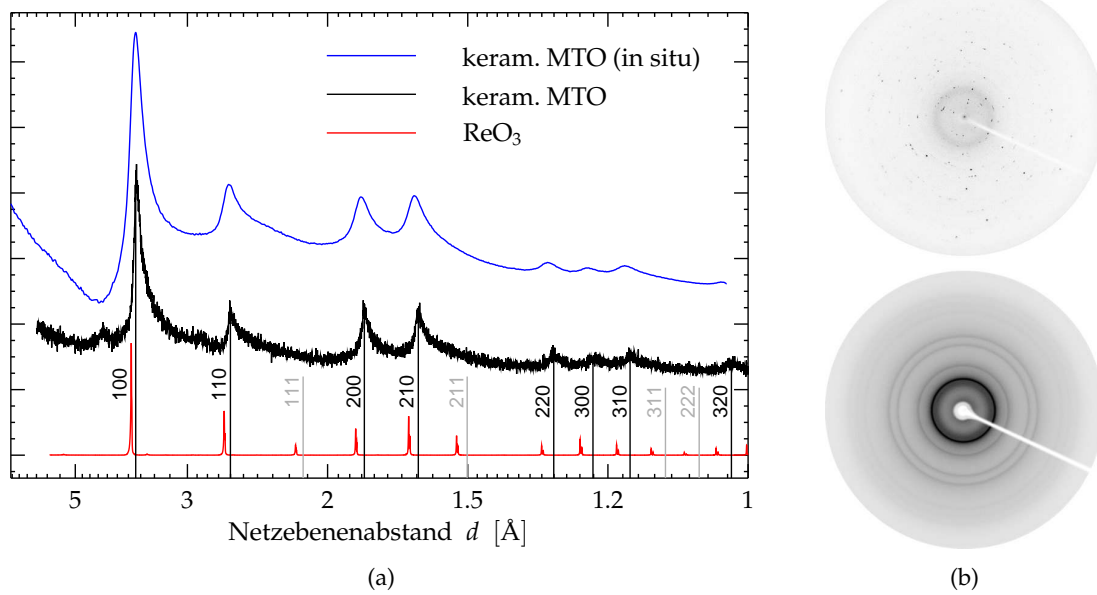


Abbildung 5.15: (a) Pulverdiffraktogramme von keramischem MTO (*in situ*, Mo K_{α} bzw. BRAGG-BRENTANO, Cu K_{α}) mit kubischer Indizierung ($a = 3.678(3) \text{ \AA}$, $T = 293 \text{ K}$), sowie von ReO₃ als Referenz (Cu K_{α} , $T = 293 \text{ K}$). (b) Die Beugungsmuster vor und nach der Polymerisation *in situ* zeigen einzelkristallines MTO und keramisches MTO.

werden (vgl. bspw. die simulierten Pulverdiffraktogramme zu Poly-MTO, Abb. 5.14, S. 123), kann $a = 3.678(3) \text{ \AA}$ in keramischem MTO analog zu ReO_3 als mittlerer Re–Re-Abstand interpretiert werden. Die Rhenium-Atome sind annähernd quadratisch angeordnet. Eine andere Situation liegt in der \vec{c} -Richtung vor: In dieser Richtung ist eine Terminierung der sechsfachen Rhenium-Koordination durch eine Oxo- ($=\text{O}$) und eine Methyl-Gruppe ($-\text{CH}_3$) wie bei Poly-MTO zu erwarten. Ein schematisches Bild des $\{\text{ReO}_2\}_\infty$ -Grundgerüsts und eines ersten komplettierten Modells gibt Abb. 5.20e und 5.20c/f (S. 136).

Anders als bei Poly-MTO, das sich unter geeigneten Bedingungen durch die Interkalation von Wassermolekülen auch in Richtung \vec{c} kristallin ausordnet, liegt bei keramischem MTO senkrecht zur Vernetzung offenbar *keine Ordnung* zwischen den Schichten untereinander vor. Von welcher Qualität diese „Unordnung“ senkrecht zur Schicht ist, kann noch genauer erörtert werden: Bei bekannten Schichtsystemen wie Graphit oder MoS_2 können die einzelnen Schichten, deren gegenseitige Lage nur durch schwache Kräfte fixiert ist, leicht gegeneinander verrutschen oder verdrehen (*Turbostratische Fehlordnung*: Gleitung parallel zur Schicht bzw. Rotation senkrecht zur Schicht, vgl. Anordnung Abb. 5.16a). Dabei bleibt aber der Schichtabstand und der Abstand weiterer BRAGG-Ebenen, die parallel zur Schicht verlaufen, (weitestgehend) erhalten, so dass entsprechende Reflexe, die durch Streuung an diesen Ebenen entstehen, *nicht* verschwinden. Dies sind Reflexe, bei denen der Streuvektor genau senkrecht zur Schicht steht. Meist ist die \vec{a}, \vec{b} -Ebene parallel zur Schicht orientiert, so dass solche Reflexe zur 00l-Serie gehören. Derartige Systeme zeigen daher separierte Reflexklassen $hk0$ und $00l$, allerdings keine gemischten Reflexe (hkl mit $l \neq 0 \wedge (h \neq 0 \vee k \neq 0)$). Bei keramischem MTO sind jedoch gerade nur Reflexe der Klasse $hk0$ zu beobachten – eine planparallele Anordnung der Schichten zueinander wie in Abb. 5.16a skizziert scheint hier nicht vorzuliegen.¹³

Da im Pulverdiffraktogramm von keramischem MTO entsprechend einer kubischen Indizierung nur die Reflexe $hk0$ auftreten, ist die Struktur in keramischem MTO durch zweidimensional periodische Gitterpunkte bestimmt. Diese Gitterpunkte werden durch eine quadratische Elementarzelle gebildet, die durch die Gittervektoren \vec{a} und \vec{b} (mit $|\vec{b}| = |\vec{a}| = a$) aufgespannt wird. Die dadurch definierte „Schichtstruktur“ entspricht allerdings nicht den klassischen Schichtsystemen, wie Graphit oder MoS_2 . Der typischen Schichtanordnung Abb. 5.16a jener Systeme widerspricht das Beugungsbild von keramischem MTO, wie eben diskutiert wurde. Die Schichten in keramischem MTO müssen demnach in einer gegeneinander verkippten Anordnung vorliegen (vgl.

¹³ Hier wird diskutiert, wie sich das Fehlen der Translationssymmetrie in nur einer Raumrichtung auf das Beugungsbild auswirkt. Im Resultat verschwinden ganze Reflexklassen. Bei systematischen Auslöschungen aufgrund spezieller translationshaltiger Symmetrieelemente ist nur ein Teil der Reflexe einer solchen Klasse ausgelöscht (s. Tab. 2.2, S. 24). Da im vorliegenden Fall von keramischem MTO eine größere Zahl von Reflexen betrachtet wurde, können derartige klassische Auslöschungen für das Fehlen der Reflexklassen ausgeschlossen werden.

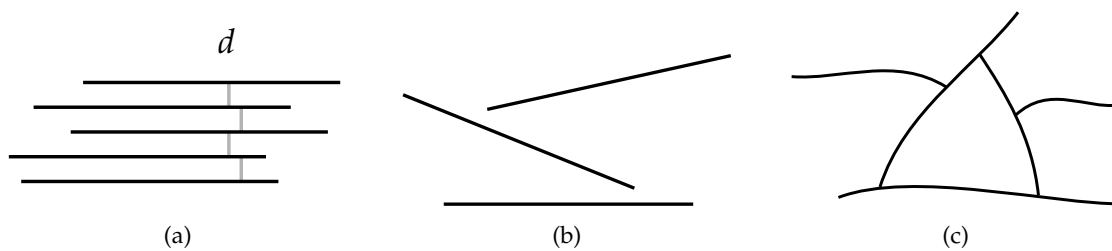


Abbildung 5.16: Unterschiedliche Modelle zur Schichtanordnung einer zweidimensional vernetzten Struktur: (a) *Turbostratische Schichtanordnung*: Periodische Schichtabstände aufgrund schwacher attraktiver Kräfte zwischen den Schichten, mögliche Freiheitsgrade sind ein Gleiten und Rotieren der Schichten gegeneinander. Der Abstand d zwischen den Schichten bleibt dabei etwa konstant. (b) Gegeneinander verkippte Schichten, Wechselwirkungen zwischen den Schichten sind nur an Randbereichen der Schichten möglich. (c) Verkippte und leicht gewölbte Schichten mit gegenseitiger Vernetzung an den Randbereichen.

Abb. 5.16b). Um die Sprödigkeit und Härte des Materials erklären zu können, müssen außerdem feste Verbrückungen zwischen den Schichten bestehen.

Zu solchen Verbrückungen kann es nach dem Modell aus Abb. 5.16b nur an den Randbereichen der Schichten kommen. Sie werden vermutlich durch ungeordnet auftretende kovalente Re–O–Re-Brücken gebildet. Ausgangspunkte für solche Brücken könnten innerhalb der Schichten demethylierte $\{\text{ReO}_5\}$ -Zentren innerhalb der Schicht sein, die durch Ausbildung einer weiteren Oxidbrücke die ideale $\{\text{ReO}_6\}$ -Oktaedergeometrie zurückgewinnen.¹⁴ Diese Rhenium-Zentren verfügen damit über fünf Oxidbrücken im Gegensatz zur Mehrzahl der Rhenium-Zentren der Schichtstruktur, die lediglich die vier Oxidbrücken aufweisen, die für eine zweidimensionale Vernetzung innerhalb der Schicht sorgen. An solchen demethylierten Zentren kann damit eine Verbrückung in senkrechter Richtung zur Schicht erfolgen – beispielsweise zum Rand einer anderen Schicht. Ein Modell einer derart vernetzten Struktur ist in Abbildung 5.16c skizziert. Zusätzlich zur Vernetzung ist eine geringfügige Wölbung der Schichten, wie hier dargestellt, denkbar.

Für dieses strukturelle Bild einer zweidimensional vernetzten Struktur mit statistisch verteilten Brücken zwischen den Schichten gibt es mehrere Indizien im Diffraktogramm:

Zum einen lässt das angesprochene Fehlen von Reflexen hkl mit $l \neq 0$ eine systematische Indizierung von keramischem MTO nur in der \vec{a}, \vec{b} -Ebene zu. Da Translationsymmetrie nur in zwei Dimensionen auftritt, kann nicht von einem kubischen oder tetragonalen Kristallsystem gesprochen werden. Die Struktur innerhalb der Schichten

¹⁴ Spektroskopische Messungen deuten auf demethylierte Rhenium-Zentren hin, s. folgender Abschnitt 5.3.2.

Symmetriegruppen	Punkt- symmetrie	Translations- symmetrie
Raumgruppen	3D	3D
Ebenengruppen	2D	2D
Subperiodische RG	3D	2D

Tabelle 5.5: Im Gegensatz zu klassischen Raumgruppen (bzw. Ebenengruppen), die sich allein aus dreidimensionalen (bzw. zweidimensionalen) Symmetrieelementen zusammensetzen, ist bei den Elementen der subperiodischen Raumgruppen die Translationssymmetrie um eine Dimension reduziert. Solche Raumgruppen charakterisieren reale zweidimensional periodische Netzwerke. (Vollständigerweise gibt es daneben noch eine Klasse von subperiodischen Raumgruppen, die nur eindimensionale Translationssymmetrie beinhalten. Diese beschreiben die Symmetrie in realen periodischen Ketten.)

gehört vielmehr dem quadratischen Gitter an, einem Vertreter der zweidimensionalen Kristallsysteme.¹⁵ Es ist zu beachten, dass die Struktur ein dreidimensionales Objekt bleibt und nur die Periodizität auf zwei Dimensionen beschränkt ist. Die vollständige Symmetrie wird daher auch nicht durch eine der bekannten 17 Ebenengruppen (s. bspw. HAMMOND, 2001) beschrieben, sondern durch eine von 80 *subperiodischen Raumgruppen* (AROYO *et al.*, 2006).

Der Unterschied zwischen Ebenengruppen und subperiodischen Raumgruppen soll kurz anhand Tabelle 5.5 erläutert werden: Jede *Raumgruppe* setzt sich aus Symmetrieelementen der dreidimensionalen Punktsymmetrie und dreidimensionalen Translationssymmetrie zusammen. Üblichen Kristallstrukturen lässt sich eine Raumgruppe zuordnen. Analog setzt sich jede *Ebenengruppe* aus zweidimensionaler Punktsymmetrie und zweidimensionaler Translationssymmetrie zusammen. Die Objekte, denen solche Symmetrien zugeordnet werden können, sind rein zweidimensional, wie zum Beispiel die flächendeckenden Ornamente einer Tapete. Dagegen wird die Symmetrie von realen dreidimensionalen Strukturen, die in zweidimensional periodischer Anordnung eine Ebene bilden, durch *subperiodische Raumgruppen* vollständig beschrieben. Diese Raumgruppen enthalten zwar dreidimensionale Symmetrieelemente der Punktsymmetrie, die Elemente der Translationssymmetrie sind allerdings nur zweidimensional.

Einen zweiten Hinweis auf die amorphe Anordnung senkrecht zur Ebene der Vernetzung gibt das charakteristische asymmetrische Reflexprofil. Während Reflexprofile üblicherweise relativ symmetrisch aufgebaut sind¹⁶, läuft die Intensität der Reflexe von

¹⁵ Zu den zweidimensionalen Kristallsystemen zählen ferner das schiefwinklige, das rechteckige und das rhomboedrische.

¹⁶ Eine leichte Profilverbreiterung zu kleinen Beugungswinkeln hin kann durch die Gerätegeometrie bedingt sein: Da bei der Bildung des Reflexprofils i. d. R. die Intensität eines kleinen Kreissegments des

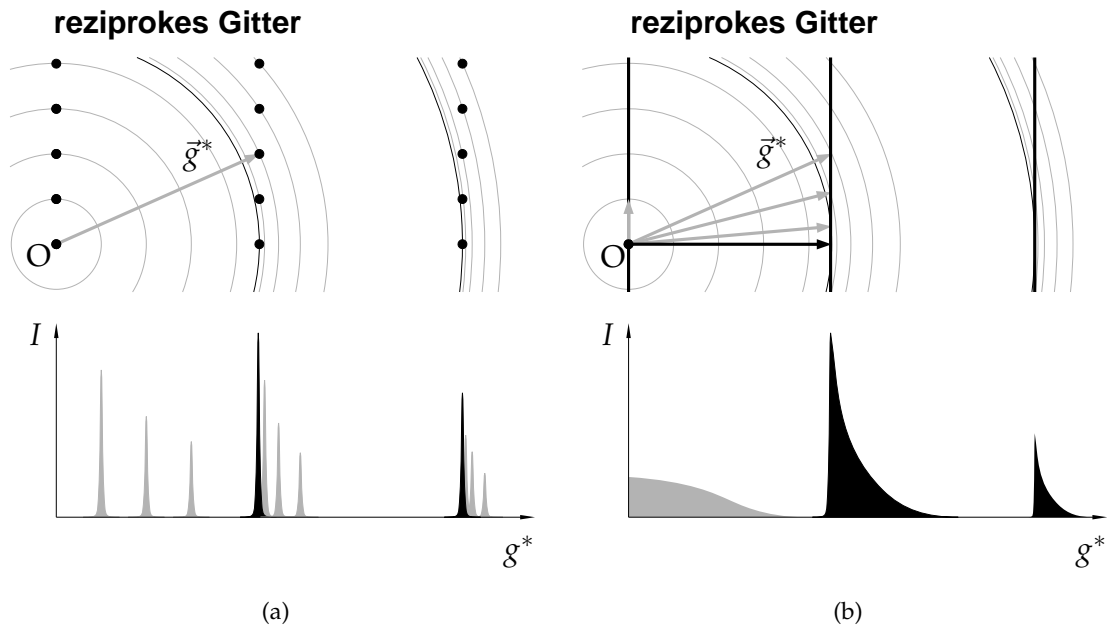


Abbildung 5.17: Variation des EWALD-Prinzips für Pulveraufnahmen zur Ableitung des Reflexprofils für dreidimensionale (a) und subperiodische zweidimensionale Kristalle (b). Die Diffraktogramme $I(g^*)$ sind auf konventionelle $I(2\theta)$ übertragbar.

keramischem MTO zu größeren Beugungswinkeln hin in einer flachen Flanke aus. Die linke Halbseite des Profils ist dagegen steil.

Exkurs: Subperiodische Struktur und Reflexprofile

Um diesen Effekt zu erklären, wurde eine anschauliche Darstellung der Beugungsgeometrie gewählt, die ähnlich zur EWALD-Konstruktion ist. In der klassischen EWALD-Konstruktion für Pulverbeugung wird die statistische Anordnung der Kristallite durch eine fiktive Rotation des reziproken Raums um den Ursprung beschrieben (vgl. Abb. 2.5a, S. 16). Äquivalent zur Rotation des reziproken Gitters in der EWALD-Konstruktion kann auch ein Kreis um den Ursprung des reziproken Gitters gezogen werden, dessen Radius g^* während der Messung zunimmt. Wenn beispielsweise in einem BRAGG-BRENTANO-Experiment die gebeugte Intensität über den Winkel 2θ gescannt wird, entspricht dies einer kontinuierlichen Zunahme des Betrags

Beugungsringe entlang einer Linie aufsummiert wird, können Profile entstehen, die zu kleineren Beugungswinkeln hin in einer längeren Flanke auslaufen.

des Streuvektors g^* (Abb. 2.4). Zu einem Reflex kommt es, wenn der Kreis mit zunehmendem Radius g^* einen reziproken Gitterpunkt schneidet. Dies ist in Abb. 5.17a dargestellt. (Der beliebigen gegenseitigen Orientierung von Probe und Strahl trägt in dieser Darstellung die Rotation des Streuvektors \vec{g}^* an Stelle der Rotation des reziproken Gitters Rechnung.)

Keramisches MTO besitzt nach obigen Überlegungen nur in \vec{a} - und \vec{b} -Richtung Translationsvektoren, in Richtung \vec{c} ist die Struktur amorph. Damit ergibt sich im reziproken Raum ein Muster mit den Translationsvektoren \vec{a}^* und \vec{b}^* ($a^* = b^* = \frac{1}{a}$) und einer gleichmäßigen Ausdehnung in Richtung \vec{c} . Dieses Muster wurde eingangs in Kap. 2.2 im Rahmen besonderer Beugungsphänomene erörtert. Hierfür sind die Punkte 4 und 5 auf Seite 25 zusammen mit der Grafik 2.7 von Bedeutung. Dort wurden reziproke Stäbe als Beugungsbild von monomolekularen Schichten hergeleitet. Pulverbeugung an einer solchen Schicht wird ein Muster wie in Abb. 5.17b ergeben, das qualitativ die charakteristischen Reflexprofile des Diffraktogramms von keramischem MTO beschreibt: Es weist signifikante Intensitäten rechts der durch das quadratische Gitter vorhergesagten Reflexpositionen, das heißt bei größeren Beugungswinkeln, auf.

Die Beugung findet im Experiment nicht an einer einzelnen Schicht, sondern an vielen Schichten statt, die wie einzelne Pulverkristallite ohne spezielle Orientierung zueinander vorliegen. Somit ist für die experimentelle Untersuchung Intensität in ausreichendem Maße vorhanden.

Genauer kann noch geklärt werden, warum die Intensität dieser Beiträge rechts der quadratischen Reflexpositionen allmählich abnimmt. Die einleitend erörterten Gitterstäbe, die der vorliegenden Struktur von keramischem MTO im reziproken Raum entsprechen, sind bei völlig statistischer Orientierung der Schichten in der Struktur mit homogener Dichte entlang \vec{c}^* belegt. Die Dichte der reziproken Struktur an einer Position \vec{g}^* steht wiederum in Zusammenhang mit der Beugungshäufigkeit für den Beugungsvektor \vec{g}^* : Anschaulich kann die Wirkung der homogenen Dichteverteilung anhand von Abb. 5.17a abgeleitet werden, wo zunächst noch in \vec{c}^* -Richtung homogen verteilte reziproke Gitterpunkte auftreten. Hier zeigt sich, dass die Dichte der Reflexe auf der g^* -Achse zu größeren Streuvektoren hin abnimmt – allein bedingt durch die Geometrie. An dieser Eigenschaft ändert sich auch nichts, wenn die Gitterpunkt-Dichte entlang \vec{c}^* nun erhöht wird, bis die Grenzstruktur von homogen dichten Stäben erreicht wird. Die Dichte der Reflexe auf der g^* -Achse geht in die Beugungshäufigkeit und damit in die Intensität über. Qualitativ erklärt dieses Modell also auch die zu größeren Streuvektoren hin abnehmende Streuintensität der quadratisch indizierten Reflexe.

Dieser Exkurs möchte abschließend noch zwei weitere strukturelle Phänomene beleuchten, die bei einer klassischen, vollständig periodischen Kristallstruktur nicht auftreten:

Nach der Definition für die Streukraft eines Einzelatoms in Kap. 2.2 ist die gestreute Gesamtintensität einer Probe nur von ihrer atomaren Zusammensetzung und ihrer Dichte abhängig. Die gegenseitige Lage der Atome beeinflusst die Intensitätsverteilung zwischen den einzelnen Reflexen; Effekte wie die COMPTON-Streuung entscheiden darüber, wie sich die Intensität zwischen Reflexen und homogenem Untergrund verteilt. Ähnlich bewirkt auch die Abweichung der Struktur vom periodischen Muster eine Dekohärenz der gestreuten Strahlung, die in ihrer Wirkung der inkohärenten Streuung gleichkommt: Sie verschiebt Intensität, weg von scharfen Reflexen und hin zu einem kontinuierlichen Untergrund. Beispiele für solche *amorphen* Materialien sind Gläser oder – in dynamischem Zustand – Flüssigkeiten und Gase. Hier kann die gegenseitige Lage von Atomen im Gesamtmedium nur noch als statistische Häufigkeit von atomaren Abständen gemessen werden. Autokorrelationsfunktionen wie die *radial distribution function* (RDF) spielen dort eine wichtige Rolle (ELLIOTT, 1990). Typische Beugungsbilder solcher Stoffe sind flach modulierte Intensitätsverläufe. Keramisches MTO bildet ein Szenario zwischen diesen isotrop amorphen Materialien und polykristallinen Pulvern. Aufgrund des vorliegenden zweidimensionalen Gitternetzes zeigt das Diffraktogramm scharf definierte Beugungsmaxima, die wegen der fehlenden Ordnung in der dritten Dimension (hier Richtung \vec{c}) zu größeren Beugungswinkeln allmählich in den Untergrund auslaufen.

Um das Beugungsbild einer Struktur zu verstehen, die amorphe und periodische Eigenschaften vereint, bietet sich noch ein anderer Zugang, der hier kurz erwähnt sei. Von (eindimensional) *inkommensurablen Phasen* ist bekannt, dass entsprechende Reflexe im reziproken Raum multiple Satelliten erhalten, die zum Zentralreflex einen Abstand \vec{q}^* haben. Der Vektor ergibt sich aus der Richtung der Modulation und deren Periode $\frac{1}{q^*}$ (GIACOVAZZO, 1994b, Kap. 3.E). Betrachten wir als Modulation den Schichtabstand von keramischem MTO in Richtung \vec{c} so ergeben sich Nebenreflexe in \vec{c}^* -Richtung. Nehmen wir nun den Grenzfall an, dass die Periode, nach der sich verschiedene Schichtabstände wiederholen, unendlich lang wird, das heißt die Translationssymmetrie entlang \vec{c}^* verschwindet. Dann rücken die Satelliten reziproker Gitterpunkte unendlich dicht zusammen und deformieren diese zu einer Stabform.

Charakteristisch für die aperiodische Schichtanordnung ist nach Abb. 5.17b auch ein

erhöhter, zu größeren Beugungswinkeln abfallender Untergrund bei sehr kleinen Winkeln $2\theta \rightarrow 0$ (grau eingefärbt). Die BRAGG-BRENTANO-Aufnahme in Abb. 5.15 ist in diesem Auflösungsbereich begrenzt und durch amorphen Untergrund des Probenträgers beeinflusst. Die Messung *in situ*, wie in Kap. 5.1 beschrieben, zeigt dagegen einen deutlichen und relativ steilen Anstieg für $2\theta \rightarrow 0$. Der Streubeitrag der Kapillare wurde durch eine entsprechende Korrektur bereits abgezogen.¹⁷

Das experimentelle Reflexprofil unterstützt somit die diskutierte Struktur eines zweidimensionalen periodischen Netzwerks, dessen Schichten in senkrechter Richtung unkorreliert sind. Solche Eigenschaften einer Festkörperstruktur sind einzigartig und nach Wissen des Autors bisher nicht beobachtet worden. Typische Schichtsysteme wie Poly-MTO, Graphit oder MoS₂ (SCHWENDINGER, 2004), deren Schichten durch schwache Wechselwirkung zusammengehalten werden und dadurch feste periodische Abstände aufweisen, zeigen immer noch Reflexe der 00*l*-Serie, die bei keramischem MTO gerade nicht beobachtet werden können.

5.3.2 Spektroskopie und magnetische Messungen

Weitere Unterstützung erfahren die aufgestellten Strukturmodelle zu Poly-MTO und keramischem MTO durch *Infrarot*- (IR) und *Festkörper-Kernspinresonanzspektren* (Festkörper-NMR) (HERRMANN *et al.*, 2006). Im ¹H NMR-Spektrum von keramischem MTO treten Resonanzen auf, die nach ihrer chemischen Verschiebung den Protonen der Methyl-Gruppe zugeordnet werden (Abb. 5.18a). Da nicht ein scharfes, sondern mehrere Maxima auftreten, kann man davon ausgehen, dass sich die Methyl-Gruppen lokal in leicht unterschiedlichen chemischen Umgebungen befinden. Um ± 0.75 ppm um das zentrale Signal sind noch sog. Rotationsnebenbanden angesiedelt, die in Folge der Probenrotation auftreten. Poly-MTO zeigt im ¹H NMR-Spektrum ein Hauptsignal um -1 ppm und ein weiteres Nebensignal bei 8 ppm, das sich deutlich von der Rotationsnebenbande absetzt. Während das Hauptsignal aufgrund seiner Position wieder Protonen der Methyl-Gruppen zugerechnet wird, deutet die chemische Verschiebung beim Nebensignal auf Protonen von Wassermolekülen hin. Dieser Befund ist konsistent mit der aus Röntgenpulverdaten abgeleiteten Struktur von Poly-MTO: Interkaliertes Wasser spielt hier eine strukturbestimmende Rolle. Der Wassergehalt kann aus den integralen NMR-Intensitäten im Verhältnis zu den entsprechenden Signalen der Methyl-Gruppen mit etwa 1:3 grob abgeschätzt werden. Die NMR-Präparate wurden jedoch zuvor unter Hochvakuum getrocknet, so dass der Wassergehalt einer unbehandelten Probe deutlich höher sein dürfte. Die ¹³C NMR-Spektren (Abb. 5.18b) zeigen für Poly-MTO ein relativ scharf fokussiertes Signal, bei keramischem MTO dagegen eine Aufweitung zu mehreren Einzelsignalen (mindestens drei). Während bei Poly-MTO die Methyl-Gruppe in einer relativ einheitlichen chemischen Umgebung vorliegt, be-

¹⁷ Diese Korrekturmethode wurde schon bei Poly-MTO eingeführt und verifiziert, vgl. Abb. 5.4b, S. 102.

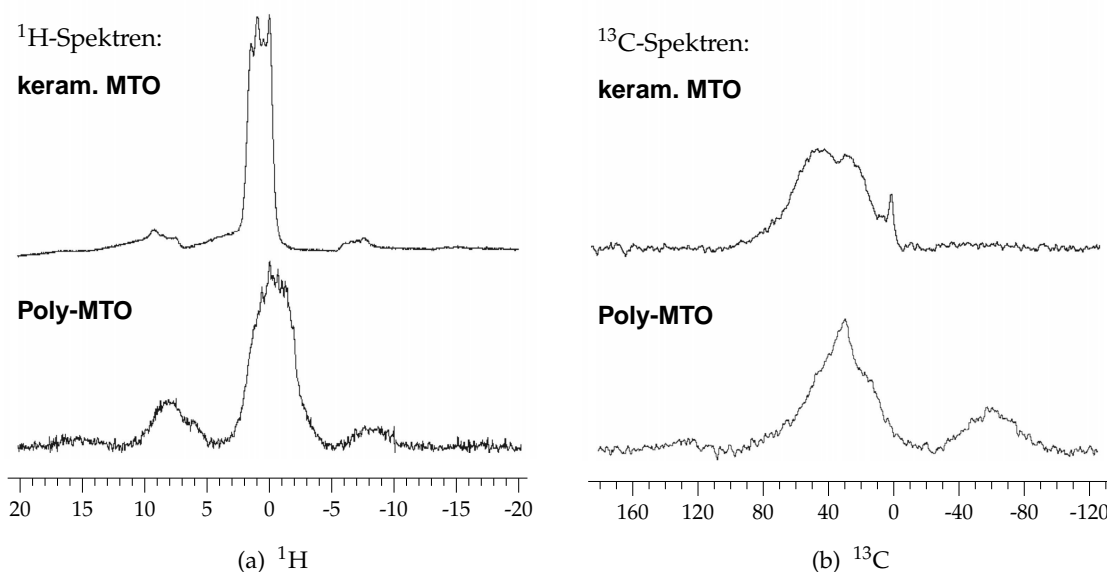


Abbildung 5.18: ^1H - (a) und ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektren (b) von keramischem MTO (oben) und Poly-MTO (unten). (Referenzsubstanz: Adamantan, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$.)

finden sich die Methyl-Gruppen in keramischem MTO offenbar in unterschiedlichen chemischen Umgebungen. In beiden Spektren sind die Signale etwa um 40 ppm lokalisiert. (Die Bande bei ca. -48 ppm im Spektrum von Poly-MTO könnte möglicherweise durch lokalisierte Einzelelektronen, das heißt reduzierte Metallzentren, hervorgerufen werden, die sich in Domänen konzentrieren. Details s. HERRMANN *et al.*, 2006.)

IR-Spektren von keramischem MTO und Poly-MTO liefern klare Hinweise auf intakte $\text{Re}-\text{CH}_3$ - und $\text{Re}=\text{O}$ -Bindungen, da korrespondierende Absorptionsbanden gefunden werden. Eine systematische Zuordnung der Banden erfolgte unter Berücksichtigung des Spektrums von in einer Argonmatrix isolierten MTO-Molekülen (MORRIS *et al.*, 2000). Den Moden der MTO-Moleküle stehen entsprechende Moden in den polymeren Strukturen gegenüber, die in Tab. 5.6 aufgeführt sind. Auch in keramischem MTO und Poly-MTO finden sich charakteristische Streckschwingungen für $\text{Re}-\text{C}$ - und $\text{Re}=\text{O}$ -Bindungen. Damit steht auch für keramisches MTO fest, dass das zweidimensionale Motiv $\{\text{ReO}_2\}_\infty$ in der dritten Dimension durch Methyl- und Oxo-Gruppen terminiert wird. Bei der Polymerisation von MTO zu Poly-MTO bzw. keramischem MTO bleiben die Liganden offenbar weitgehend erhalten. Lediglich eine partielle Abspaltung von Methyl-Gruppen wird durch einen quantitativen chemischen Nachweis belegt (s. u.). Die Verwandtschaft der beiden Stoffe zum monomeren MTO wird auch durch ihr chemisches Verhalten belegt. Poly-MTO depolymerisiert unter Druck zurück zu MTO und ReO_3 (HERRMANN und FISCHER, 1995; HERRMANN *et al.*, 2006). Außer-

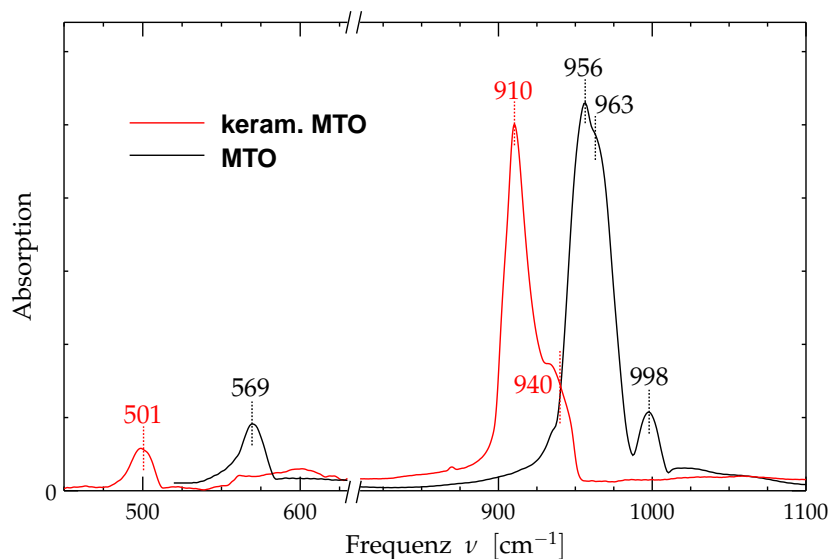


Abbildung 5.19: IR-Spektren von keramischem und monomerem MTO im Vergleich.

Substanz	MTO	MTO	keram. MTO	Poly-MTO
Präparation	in Ar-Matrix	Feststoff	in KBr	in CsI
$\nu_{\text{as}}(\text{Re}=\text{O})$ [cm^{-1}]	970.3 (vs)	956/963 (vs)	910 (vs)	913 (vs)
$\nu_{\text{s}}(\text{Re}=\text{O})$ [cm^{-1}]	1000.7 (w)	998 (w)	940 (m)	955 (w)
$\nu(\text{Re}-\text{C})$ [cm^{-1}]	565 (w)	569 (w)	501 (vw)	549 (vw)
(MORRIS <i>et al.</i> , 2000)				

Tabelle 5.6: Charakteristische IR-Banden von MTO, keramischem MTO und Poly-MTO. (HERRMANN *et al.*, 2006)

dem lösen sich sowohl Poly-MTO als auch keramisches MTO in verdünntem H_2O_2 unter Bildung des MTO-Peroxokomplexes $\text{CH}_3\text{ReO}(\text{O}_2)_2$.

Die Konzentration dieses Komplexes in der Lösung lässt sich durch eine quantitative Analyse des zugehörigen ^1H NMR-Spektrums ermitteln. Anhand der Konzentration dieses Zersetzungsprodukts von Poly-MTO bzw. keramischem MTO lässt sich auch der Methyl-Gruppen-Gehalt der ursprünglichen Substanzen ableiten (vgl. HERRMANN und FISCHER, 1995). Daraus ergeben sich für keramisches MTO CH_3/Re -Verhältnisse zwischen 0.92 (Synthese: 120 °C, 10 h) und 0.22 (Synthese: 140 °C, 72 h), die reproduzierbar durch die Synthesebedingungen eingestellt werden können.

Die beiden polymeren Formen gleichen sich strukturell trotz der unterschiedlichen

Eigenschaften stark. Die Rhenium-Atome des $\{\text{ReO}_2\}_\infty$ -Netzwerks, das dem Motiv von ReO_3 entspricht, sind mit den zusätzlichen Oxo- und Methyl-Liganden oktaedrisch koordiniert. (MTO weist hingegen eine Tetraedergeometrie auf, s. Abb. 5.20a,d.) Aufgrund der durchwegs kovalenten Einfach- und Doppelbindungen zu den Liganden liegt das Zentralatom formal als Rhenium(VII) vor. In dieser höchsten Oxidationsstufe nimmt Rhenium die elektronische Konfiguration $5d^0$ an (vgl. Abb. 5.20c,f).

Wie experimentell belegt wurde, besitzen keramisches MTO und Poly-MTO eine Unterstöchiometrie an CH_3 -Gruppen von mindestens 8 %. Wird dieser kovalent gebundene Ligand abgespalten, bleibt Rhenium formal in der Oxidationsstufe VI und der Konfiguration $5d^1$ zurück. Die Polymerisation ist offenbar mit einer Autoreduktion des Systems in Form einer Abspaltung von Methyl-Gruppen verbunden. Rhenium besitzt damit dieselbe Oxidationsstufe wie in ReO_3 , welches ein sehr guter Leiter ist. Als Alternative zur Ausbildung eines Leitungsbands wie in ReO_3 ist es auch denkbar, dass das zusätzlich verfügbare Elektron pro demethyliertem Rhenium-Atom am Metallatom lokalisiert ist.

Lokale ungepaarte Elektronen konnten bei keramischem MTO durch *Elektronenspinresonanz* (ESR) nachgewiesen werden. Im ESR-Spektrum bei 4.2 K wurden u. a. sechs breite Linien gefunden, die sich aus der Hyperfeinwechselwirkung von lokalisierten Elektronen (Spin $S = \frac{1}{2}$) und Rhenium-Kernen der Isotope ^{185}Re und ^{187}Re (Spin $I = \frac{5}{2}$) ergeben. Ein äquivalentes Spektrum wurde bei der Referenzsubstanz $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{ReNCl}_4$ gemessen (ABRAM *et al.*, 1998; VOIGT *et al.*, 2000), die lokalisierte Elektronenspins (d^1) nur am Re(VI) aufweist. Mit Hilfe dieser Referenzprobe konnte die Konzentration der an Rhenium-Atomen lokalisierten d^1 -Momente bestimmt werden (MILLER *et al.*, 2006).

Temperaturabhängige Messungen der *magnetischen Suszeptibilität* $\chi(T)$ in einem SQUID-Magnetometer deuten durch das charakteristische CURIE-Verhalten auf wechselwirkungsfreie paramagnetische Zentren hin. Die Abhängigkeit der *Magnetisierung* vom externen Magnetfeld $M(H)$ lässt sich durch eine BRILLOUIN-Funktion beschreiben, die den magnetischen Zustand der Zentren berücksichtigt. Die Parameter deuten konsistent mit den ESR-Daten auf eine d^1 -Konfiguration hin.¹⁸ Mit dieser Information ergibt sich aus der CURIE-Konstanten des $\chi(T)$ -Verlaufs die Konzentration der lokalisierten d^1 -Momente: Nur auf etwa 1 % der demethylierten Rhenium-Atome kommt ein $\text{Re}(d^1)$ -Zentrum, was mit dem Ergebnis der ESR-Studie übereinstimmt. Mit anderen Worten, 99 % der Elektronen, die durch die Autoreduktion entstanden sind, populieren das Leitungsband. Der paramagnetische Beitrag der Leitungselektronen ist in $\chi(T)$ nachweisbar – er geht nach PAULI als Konstante χ_0 ein. (MILLER *et al.*, 2006; MILLER, 2005)

¹⁸ Hierbei wird als Bahndrehimpuls $L = 0$ angenommen. Für nahezu oktaedrische Komplexe ist L eine schlechte Quantenzahl.

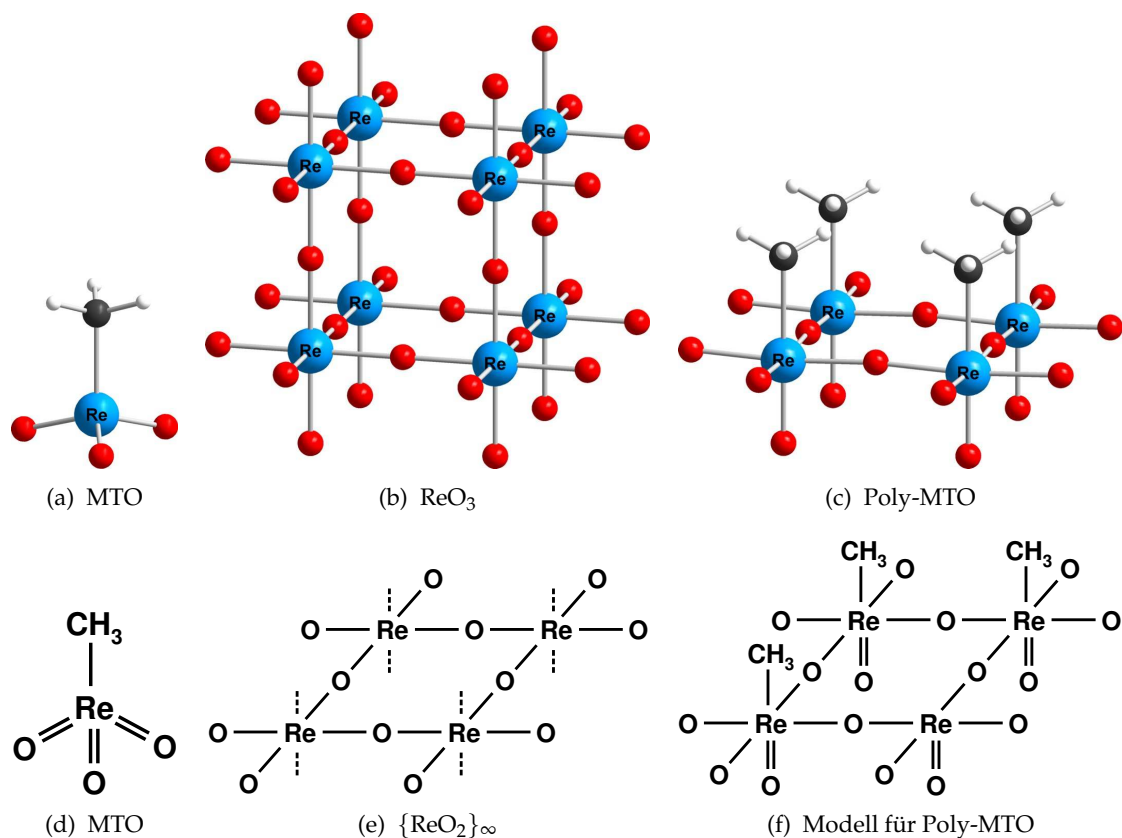


Abbildung 5.20: Koordinationsgeometrie des Rhenium in MTO (a) und ReO_3 (b), sowie im idealisierten Strukturmodell von Poly-MTO (c). Neben den Röntgenstrukturmodellen (a–c) sind idealisierte LEWIS-Formeln von MTO (d) und Poly-MTO (f) gezeigt. Teilbild e zeigt als Ausschnitt aus der ReO_3 -Struktur eine $\{\text{ReO}_2\}_\infty$ -Ebene. Dieses strukturelle Grundgerüst findet sich auch in der Schichtstruktur des Poly-MTO bzw. keramischen MTO wieder. (Strukturmodell MTO: HERRMANN *et al.*, 1995; Strukturmodelle ReO_3 , Poly-MTO: eigene RIETVELD-Verfeinerung)

5.3.3 Physikalische Eigenschaften von keramischem MTO

Der bemerkenswerte strukturelle Aufbau von keramischem MTO, der nach den Beugungsstudien rein zweidimensional in Erscheinung tritt, hat auch einige außergewöhnliche physikalische Eigenschaften zur Folge. Diese sollen hier nur in einem kurzen Überblick vorgestellt werden, eine umfassendere Darstellung bietet sich bei MILLER *et al.* (2006). Eine vollständige Dokumentation und Diskussion der physikalischen Untersuchungen, die derzeit noch nicht abgeschlossen sind, wird in der Dissertation von R. MILLER, Lehrstuhl CPM, Universität Augsburg, präsentiert werden.

Keramisches MTO als zweidimensionales Metall

Das metallische Erscheinungsbild von keramischem MTO (s. Abb. 5.1c) spiegelt sich auch im Widerstandsverhalten wider. In einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis $T_{\min} \approx 38$ K sinkt der elektrische Widerstand ($\partial\rho/\partial T > 0$), wie es für metallisches Verhalten charakteristisch ist. Im anschließenden Bereich zu tieferen Temperaturen zeigt sich ein elektrisch isolierendes Verhalten ($\partial\rho/\partial T < 0$). (Vgl. Abb. 5.21.) Das metallische Regime kann zunächst durch die Funktion

$$\rho(T) = \rho_0 + K \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \ln \left(\frac{T_F}{T} \right), \quad (5.6)$$

beschrieben werden (Kurvenanpassung 1 in Abb. 5.21), die den Restwiderstand ρ_0 , die FERMI-Temperatur T_F und eine Konstante K enthält. Durch diesen Ansatz wird die Elektron-Elektron-Streuung in einem rein zweidimensionalen Metall im Rahmen der FERMI-Flüssigkeitstheorie beschrieben (GIULIANI und QUINN, 1982; ZHENG und DAS SARMA, 1996). Im Vergleich dazu lieferten Kurvenanpassungen mit Funktionen für dreidimensionale Elektronensysteme dagegen deutliche Abweichungen zum Experiment.

Sollte die Dimensionalität der Struktur reduziert sein, so müssten sich auch Auswirkungen auf die spezifische Wärme c_p zeigen, wie es bspw. auch bei Gläsern der Fall ist.¹⁹ Der Phononenbeitrag zu $c_p(T)$, der für $T \geq 5$ K dominant ist, lässt sich im Allgemeinen gut durch DEBYE- und EINSTEIN-Moden beschreiben (SCHEIDT *et al.*, 2006). Bei keramischem MTO müssen allerdings überwiegend zweidimensionale Moden für die Anpassung benutzt werden, deren Terme sich von klassischen dreidimensionalen Moden unterscheiden (DEBYE 3D: $c_p \sim T^3$, 2D: $c_p \sim T^2$, SCHEIDT *et al.*, 2006). Eine graphische Darstellung der Beiträge sowie ihrer Gewichtung ist in Abb. 5.22 gegeben. Die Abweichung vom dreidimensionalen Festkörper wird durch die Extrapolation der

¹⁹ Die spezifische Wärme $c_p(T)$ von Gläsern enthält einen auffälligen zusätzlichen Beitrag, der sich von den typischen Phononenbeiträgen klar abhebt. Dieser charakteristische „zusätzliche Beitrag“ ist in der Literatur durch den englischen Begriff *excess term* geprägt (s. z. B. ELLIOTT, 1990).

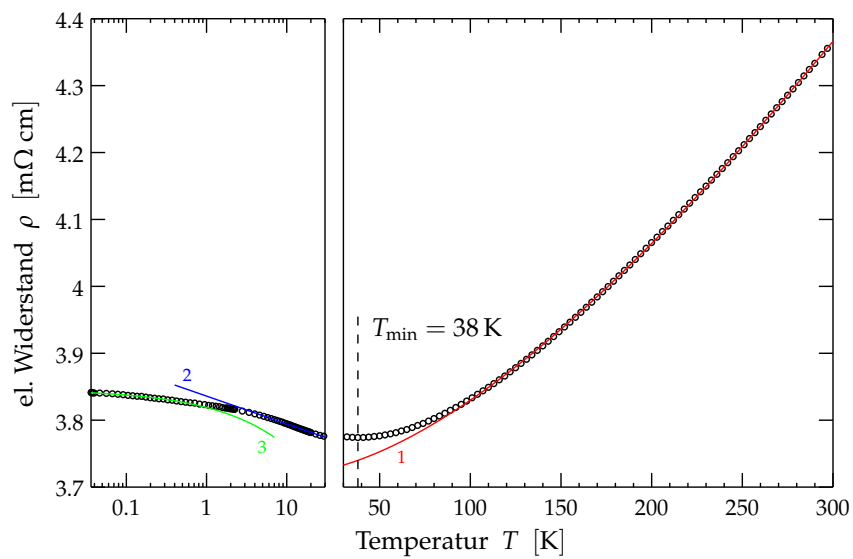


Abbildung 5.21: Widerstandsverhalten von keramischem MTO. Verschiedene Temperaturbereiche können durch unterschiedliche Modelle (1, 2, 3) beschrieben werden. Unterhalb $T = 30$ K wurde der Übersichtlichkeit wegen auf eine logarithmische Skala gewechselt. (Regime 1: zweidim. Metall, Regime 2, 3: ALTSHULER-ARONOV-Korrektur in 2D bzw. 3D.) (MILLER *et al.*, 2006; ALTSHULER und ARONOV, 1985)

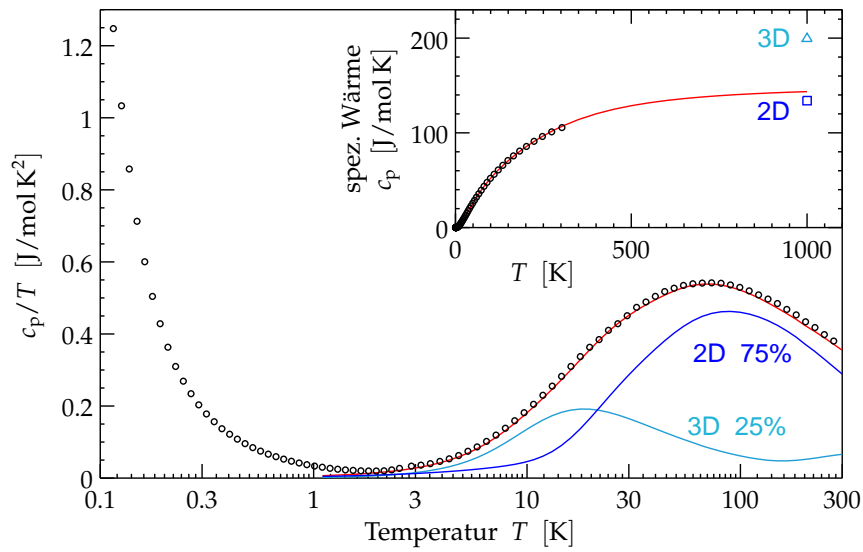


Abbildung 5.22: Die spezifische Wärme von keramischem MTO, angepasst durch zweidimensionale und dreidimensionale Phononenbeiträge (DEBYE-Terme: $T_{D1}(3D) = 206$ K, $T_{D2}(2D) = 66$ K, EINSTEIN-Terme: $T_{E1}(3D) = 1150$ K, $T_{E2}(2D) = 107$ K, $T_{E3}(2D) = 273$ K, $T_{E4}(2D) = 600$ K). Im Teilbild ist eine entsprechende Extrapolation für hohe Temperaturen gezeigt; \triangle und \square markieren dabei die DULONG-PETIT-Limits für eine rein zwei- bzw. dreidimensionale Vernetzung. (MILLER *et al.*, 2006)

spezifischen Wärme hin zu hohen Temperaturen noch auffälliger. Der experimentell zugängliche Temperaturbereich zeigt bereits, dass das dreidimensionale DULONG-PETIT-Limit nicht erreicht wird (Teilbild, Marke \triangle). Ein rein zweidimensionales System besitzt weniger Freiheitsgrade und würde sich einem geringeren Limit nähern (Marke \square). Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass sich Phononen in keramischem MTO vorwiegend zweidimensional ausbreiten. In der dritten Dimension bestehen kaum Wechselwirkungen zwischen den zweidimensionalen Schichten, die Schwingungen vermitteln können. Dies lässt sich anhand der Modellvorstellung zum strukturellen Aufbau von keramischem MTO erklären, die in Kapitel 5.3.1 aus Pulverdiffraktogrammen abgeleitet wurde: Die Schichten in keramischem MTO liegen voneinander weitgehend isoliert vor – nur vereinzelte Kontakte verbinden die Schichten in Form kovalenter Bindungen miteinander (vgl. Abb. 5.16c, S. 127).

Die Befunde aus den Messungen zum elektrischem Widerstand und zur spezifischen Wärme unterstreichen also unabhängig voneinander und unabhängig von den strukturellen Untersuchungen den zweidimensionalen Aufbau von keramischem MTO.²⁰

Keramisches MTO als Modell für Hochtemperatursupraleiter

Bei tiefen Temperaturen $T < T_{\min}$ führt Streuung der Elektronen zu einem isolierenden Verhalten. Der logarithmische Anstieg des Widerstands (Abb. 5.21, Regime 2) wird auch bei den $\{\text{CuO}_2\}_\infty$ -Schichten einiger Kuprat-Supraleiter beobachtet ($\text{YBa}_2\text{CuO}_{7-\delta}$, SEGAWA und ANDO, 1999; $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$, KARPIŃSKA *et al.*, 2000), in denen die Supraleitung durch Dotierung mit diamagnetischen Kationen wie Zn^{2+} unterdrückt wird. Das Tieftemperaturverhalten $\rho(T) \sim \ln(T_{\min}/T)$ von keramischem MTO kann wie bei den genannten dotierten Kupraten durch einen einfachen Ansatz beschrieben werden, wenn die sog. ALTSHULER-ARONOV-Korrektur in zwei Dimensionen (ALTSHULER und ARONOV, 1985) mit einbezogen wird, die einer durch Unordnung verstärkten Elektron-Elektron-Streuung Rechnung trägt. Den Übergang (*crossover*) zum nächsten Regime 3 mit $\rho(T) \sim \sqrt{T}$ bei $T_{\text{co}} \approx 1.1 \text{ K}$ (Abb. 5.21) kann man konsistent mit dem Einsetzen von dreidimensionaler, anisotroper Leitfähigkeit erklären. Diese wird erst zu tieferen Temperaturen immer relevanter. Damit stellt keramisches MTO ein wertvolles Referenzsystem für das Verständnis der Transportvorgänge in einigen Hoch- T_c -Supraleitern dar (SCHEIDT *et al.*, 2006).

Keramisches MTO als Material mit maßgeschneiderten Eigenschaften

Die interessanten elektronischen und strukturellen Eigenschaften von keramischem MTO sind nicht allein auf diese Ausgangssubstanz beschränkt. Es wurden bereits erfolgreiche Interkalationen mit Elektronen-Donatoren (TTF, Tetrathiafulvalen; BEDT-

²⁰ Beide Methoden sind für Poly-MTO nicht anwendbar, da die Probe im Hochvakuum der Kryostaten nicht beständig ist.

TTF, Bis(ethylendithio)tetrathiafulvalen) und Elektronen-Akzeptoren (SbF_3) durchgeführt. Dadurch ließen sich die physikalischen Eigenschaften nachweisbar kontinuierlich verändern. So konnte ein grobes Phasendiagramm zum Isolator-Metall-Übergang T_{min} in Abhängigkeit vom Interkalationsgrad x entworfen werden. Bedingt durch die zweidimensionale Struktur ist keramisches MTO ein ideales Wirtsgitter für eine Vielzahl an Interkalaten und dadurch äußerst flexibel bezüglich seiner physikalischen Eigenschaften modifizierbar (MILLER *et al.*, 2005).

Aufgrund seines elektrischen Verhaltens, das teilweise gewissen Eigenschaften bekannter Kuprat-Supraleiter ähnelt, ist es beispielsweise vorstellbar, dass keramisches MTO zu einem supraleitenden metallorganischen Polymer modifiziert werden kann. Wegen der chemischen Ähnlichkeiten zum Monomer MTO, das sich durch hervorragende katalytische Eigenschaften auszeichnet, ist ebenso eine Einsatzmöglichkeit als Katalysator denkbar. Erste Versuche deuten darauf hin, dass keramisches MTO die Polymerisation von TTF, einem molekularen Leiter, ermöglicht.

5.4 Elektronische Struktur von Poly-MTO und keramischem MTO

Für eine gezielte Anpassung der Eigenschaften von keramischem MTO muss ein grundlegendes Verständnis seiner elektronischen Struktur erlangt werden, die maßgeblich das chemische und physikalische Verhalten beeinflusst. Eine sorgfältige Untersuchung der elektronischen Struktur stützt sich auf eine detaillierte Kenntnis der atomaren Struktur, die durch theoretische Bandstrukturrechnungen ergänzt wird. Da die Röntgenbeugungsdaten von keramischem MTO aufgrund seiner subperiodischen Struktur nur eingeschränkte Strukturinformationen liefern können und die Rechnungen gewisse Näherungen verlangen, ist ein genauer Abgleich der Ergebnisse der Rechnungen mit den zahlreichen experimentellen Ergebnissen notwendig.

Aus dem gewonnenen Strukturmodell von Poly-MTO, das unsere bisherigen Vorstellungen weitgehend bestätigt, können auch wesentliche Eigenschaften der Struktur von keramischem MTO abgeleitet werden. Aufgrund ähnlicher chemischer und physikalischer Eigenschaften von keramischem und polymerem MTO (bspw. die Depolymerisation zum MTO-Peroxokomplex in verd. H_2O_2 , der metallische Glanz der Proben) kann ein analoger struktureller Aufbau der beiden Modifikationen angenommen werden. Die Basis des Strukturmodells von keramischem MTO bildet demnach ein $\{\text{ReO}_2\}_\infty$ -Netzwerk. Ein solches ausgedehntes Netzwerk ist eine notwendige Voraussetzung für die Ausbildung von metallischem Verhalten. Verschiedene experimentelle Indizien deuten darauf hin, dass sich dieses Netzwerk nur in zwei Dimensionen erstreckt. Die oktaedrische Koordination von Rhenium wird durch je eine Oxo- ($=\text{O}$) und eine Methyl-Gruppe ($-\text{CH}_3$) vervollständigt (experimentelle Befunde: Elementaranalyse, IR- u. NMR-Spektroskopie). Diese Überlegungen wurden in den beiden vorher-

rigen Kapiteln 5.2 und 5.3 bereits diskutiert. Für den grundsätzlichen Aufbau von keramischem MTO bleibt nur noch zu klären, welche Anordnung die funktionellen Gruppen $=O$ und $-CH_3$ benachbarter Oktaeder zueinander einnehmen. Die gemeinsame Anordnung zu einer Seite des Netzwerks in Poly-MTO (isotaktisch) wird strukturell durch die verbrückende Wasserschicht stabilisiert (Abb. 5.11, S. 118); dieser strukturgebende Faktor fehlt jedoch in keramischem MTO.

5.4.1 Vergleich experimenteller und theoretischer Daten

Die Methyl-Gruppen-Anordnung wurde von EICKERLING (2006, Kap. 6) in verschiedenen Modellen rechnerisch untersucht. Dabei wurden asymmetrische Einheiten bestehend aus vier Rhenium-Atomen mit entsprechenden Liganden verwendet, die in der Ebene zweidimensional fortgesetzt wurden. Bei einem der Rhenium-Atome wurde dabei die Methyl-Gruppe entfernt, um der experimentell gefundenen Unterstöchiometrie an Methyl-Gruppen Rechnung zu tragen. Ein Methyl-Gruppen-Gehalt von 75 %, wie in den Rechnungen angenommen, konnte auch bei den Proben unter geeigneten Synthesebedingungen realisiert werden. Aus dem Vergleich der Energien der optimierten Strukturen lässt sich darauf schließen, dass eine alternierende Anordnung von CH_3 -Gruppen in benachbarten Oktaedern energetisch am günstigsten ist. Als Energiedifferenz zwischen dem finalen Modell (dargestellt in Abb. 5.23) und dem Modell mit isotaktischer Anordnung ergeben sich beispielsweise $42.3 \text{ kJ/mol}_{\text{Re}}$. Die oktaedrische Koordinationsgeometrie der einzelnen Rhenium-Atome wird im Zuge der Geometrieoptimierung stark verzerrt, die Konnektivität des Startmodells erweist sich jedoch als stabil (vgl. Abb. 5.23b).

Das experimentell abgeleitete quadratische Translationsgitter der Struktur wird durch das Modell weitgehend bestätigt: Im Rahmen der Geometrieoptimierung mit zweidimensional periodischen Randbedingungen wurden auch beide Translationsvektoren in Betrag und Richtung optimiert. Die relaxierten Vektoren weichen nur marginal von einer quadratischen Zelle ab, wie sie im Experiment gefunden wurde: $a = 7.58 \text{ \AA} \approx b = 7.57 \text{ \AA}$, $\angle(\vec{a}, \vec{b}) = 89.25^\circ$; experimentelle Zelle: $a = b = 3.678(3) \text{ \AA}$ ($2a = 7.37 \text{ \AA}$), $\angle(\vec{a}, \vec{b}) = \gamma = 90^\circ$. Die Zelle der Rechnung umfasst vier unabhängige Rhenium-Atome (drei $\{CH_3ReO_5\}$ - und eine $\{ReO_5\}$ -Einheit), während die experimentelle Elementarzelle nur ein Rhenium-Atom beinhaltet. Da im Röntgenexperiment die Streubeiträge von Rhenium dominant sind (vgl. Poly-MTO, Abb. 5.14, S. 123), können hier die $\{CH_3ReO_5\}$ - und $\{ReO_5\}$ -Einheiten aufgrund der starken strukturellen Fehlordnung und des partiell amorphen Charakters nicht unterschieden werden. Da zudem die Abstände und Winkel zwischen benachbarten Rhenium-Atomen sehr nahe an einer quadratischen Anordnung liegen, wird im Experiment eine Elementarzelle mit einer Kantenlänge von $3.678(3) \text{ \AA}$ ermittelt, ohne dass Überstrukturreflexe beobachtet werden (vgl. Abb. 5.23a).

Die starke Verzerrung der $\{CH_3ReO_5\}$ -Oktaeder gibt einen Hinweis auf die Tendenz

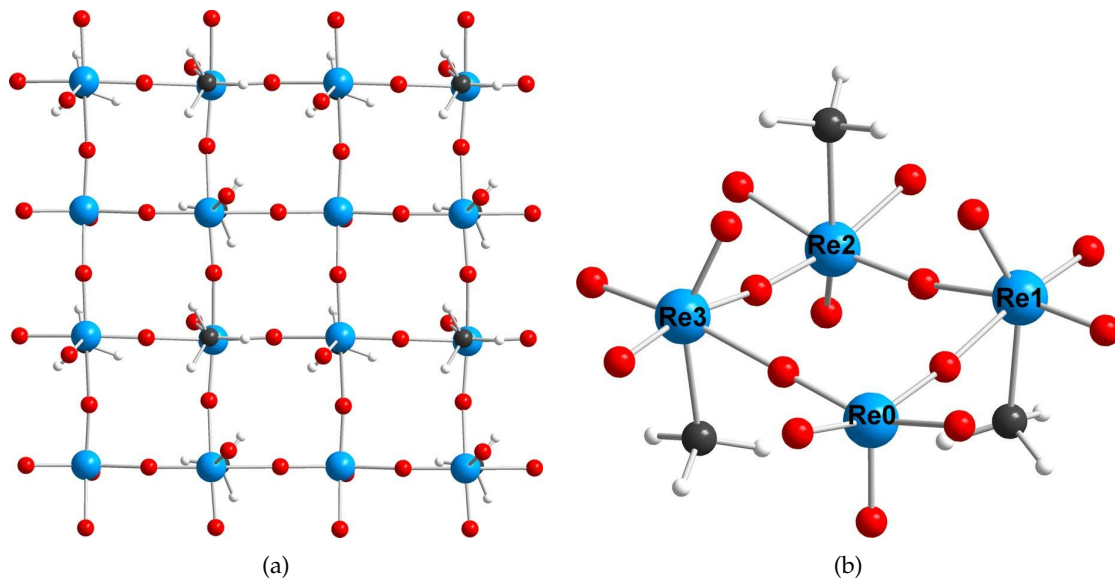


Abbildung 5.23: Zweidimensionales Strukturmodell für keramisches MTO, das in DFT-Rechnungen optimiert wurde (EICKERLING, 2006). Die Aufsicht auf das Schichtsystem (a) gibt die quasi-quadratische Translationssymmetrie wieder: Die Zelle des Theoriemo-dells (asymmetrische Einheit, b) besitzt als Kantenlänge zwei Rhenium-Einheiten, die quadratische Zelle, die aus Röntgenbeugungsdaten abgeleitet wurde, weist als Kantenlänge eine Rhenium-Einheit auf (Details s. Text).

des Systems, eine amorphe Gesamtstruktur auszubilden, auch innerhalb der Ebene. Eine Krümmung der Schichten in keramischem MTO ist daher ebenso denkbar (vgl. entsprechende Annahme in Kap. 5.3.1, S. 127); diese kann in der Rechnung jedoch nicht modelliert werden. Jeder der drei $\{\text{CH}_3\text{ReO}_5\}$ -Oktaeder zeigt eine leicht unterschiedliche Verzerrung. Dies korrespondiert gut mit der Auswertung der ^{13}C Festkörper-NMR-Spektroskopie, die für die Methyl-Gruppen unterschiedliche chemische Umgebungen vorhersagt (Kap. 5.3.2). Die leicht unterschiedlichen Bindungsverhältnisse der Methyl-Gruppen wird sich auch bei der Analyse der berechneten elektronischen Zustandsdichte von keramischem MTO zeigen.

5.4.2 Bandstruktur von keramischem MTO

Aufgrund der näherungsweise oktaedrischen bzw. quadratisch pyramidalen Koordination der Metallzentren ($\text{Re1}, 2, 3$ bzw. Re0 , Abb. 5.23b) lässt sich die Bandstruktur in Anlehnung an MO-Schemata²¹ oktaedrischer Komplexe interpretieren. Dies sei einführend an den Beispielen von kubischem WO_3 und ReO_3 erklärt, die zugleich als Vergleichssysteme dienen.

Bandstruktur oktaedrischer Übergangsmetalloxide

In einem oktaedrischen Komplex werden die Metall-Ligand-Bindungsverhältnisse in der Regel von σ -Bindungen dominiert, die zwischen d -Atomorbitalen (AO) des Metalls (M) und s - und p -Atomorbitalen der Liganden (L) gebildet werden.²² In Komplexen mit oktaedrischer Punktsymmetrie (Punktgruppe O_h) lassen sich die Atomorbitale mit d -Symmetrie den Symmetriespezies E_g (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$) bzw. T_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) zuordnen.²³ Durch Überlappung der d_{z^2} - und $d_{x^2-y^2}$ -Metallorbitale mit Atomorbitalen der Liganden (ebenfalls Vertreter der Spezies E_g) werden zwei entartete bindende e_g - und zwei entartete antibindende e_g^* -Orbitale erzeugt (vgl. Abb. 5.24a). Diese Molekülorbitale (MO) tragen zu σ -Bindungen zwischen dem Metallzentrum und den Liganden bei. Da im Allgemeinen nur die energetisch abgesenkten bindenden e_g -Orbitale als elektronische Zustände besetzt sind, nicht aber die angehobenen antibindenden e_g^* -Orbitale, bilden sich zwischen Metall und Liganden stabile Bindungen aus. Die t_{2g} -Molekülorbitale entsprechen im Wesentlichen den d_{xy} -, d_{xz} - und d_{yz} -Atomorbitalen des Metalls und werden als *nichtbindend* bezeichnet, da sie mangels Überlappung mit Ligandenorbitalen weder in bindende noch antibindende Linearkombinationen involviert sind. Zu Wechselwirkungen mit Ligandenorbitalen kommt es erst bei Berücksichtigung von π -Wechselwirkung (s.

²¹ MO-Theorie: Molekülorbital-Theorie, engl. *molecular orbital theory*.

²² Nach dem sog. LCAO-Ansatz (*linear combination of atomic orbitals*) werden Molekülorbitale durch Linearkombinationen von Atomorbitalen aufgespannt.

²³ Die Bezeichnung d_{z^2} wird hier nach allg. üblicher Konvention benutzt. Die Symmetrie des Orbitals würde korrekt durch $d_{2z^2-x^2-y^2}$ bzw. $d_{3z^2-r^2}$ wiedergegeben.

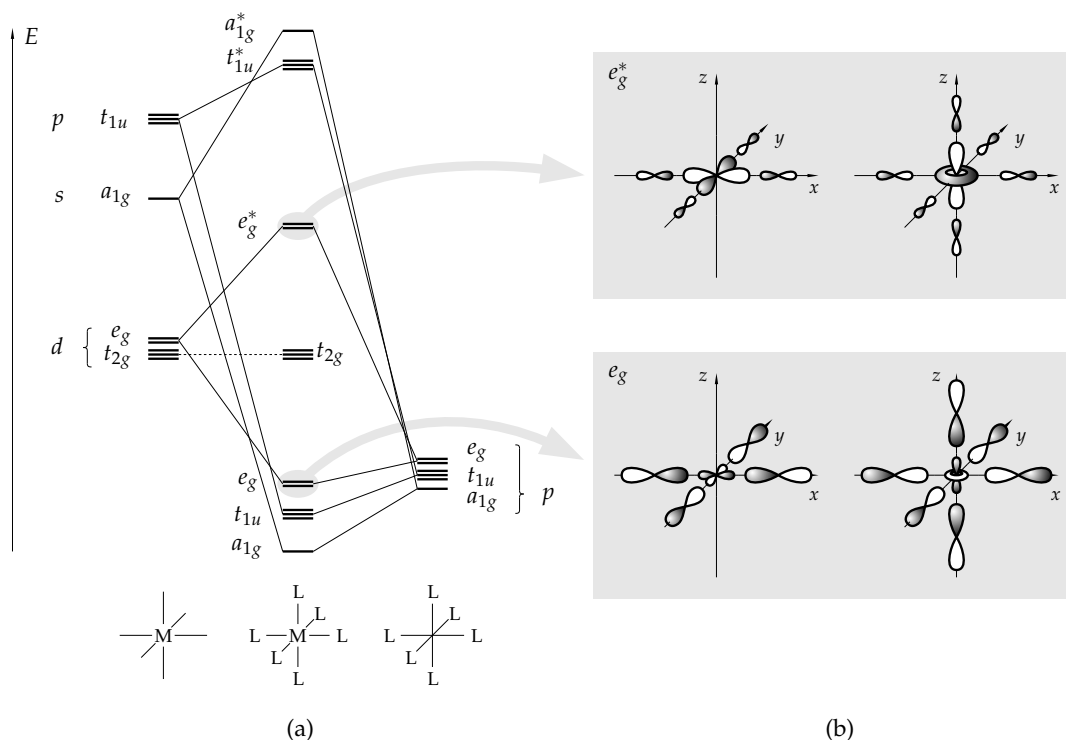


Abbildung 5.24: Molekülorbital-Schema für das σ -Bindungsgerüst eines oktaedrischen Komplexes. Auf der Seite der Liganden wurden p -Orbitale als Valenzorbitale zur Bindungsbildung *via* LCAO-Methode angenommen. (MO-Schema nach JEAN, 2005.) Teilbild b veranschaulicht die einzelnen AO-Beiträge zu Molekülorbitalen graphisch: Unterschiedlich große Koeffizienten der Linearkombination werden durch verschieden große AO-Darstellungen wiedergegeben. Die a_{1g} -, t_{1u} - und e_g -Orbitale sind mit jeweils zwei Elektronen besetzt, die formal den elektronegativeren Liganden zugeordnet werden; die Besetzung der t_{2g} -Orbitale hängt von der d -Konfiguration des Metalls ab ($d^0 - d^6$).

u.). Andere Symmetriespezies für σ -bindende Molekülorbitale in einem oktaedrischen Komplex sind A_{1g} und T_{1u} . Ein Wechselwirkungsdiagramm veranschaulicht diese Beziehungen in Abb. 5.24.

Eine starke Wechselwirkung mit großer Aufspaltung der Niveaus erfolgt, wenn die beteiligten Atomorbitale (i) geometrisch gut überlappen (aufgrund von Symmetrie und Abstand) und (ii) auf ähnlichen Energieniveaus liegen. Liegen die Atomorbitale, die zu einer chemischen Bindung beitragen, bei etwa gleicher Energie, so erhalten sie im LCAO-Ansatz annähernd gleiche Koeffizienten.

Liegt ein Atomorbital energetisch deutlich tiefer, so dominiert dieses das bindenden MO in Bezug auf Form und energetische Lage, während das antibindende MO vom energetisch höheren Atomorbital geprägt wird. Dies ist typischerweise bei der

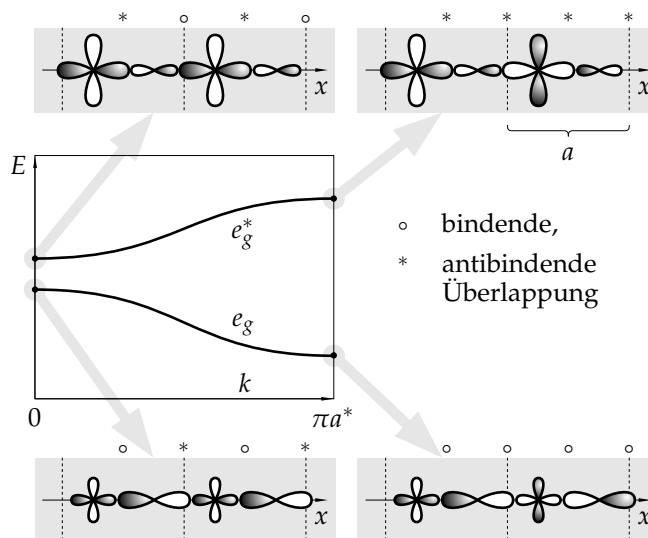


Abbildung 5.25: Erweiterung des LCAO-Konzepts für Molekülorbitale auf Kristallorbitale. Die allgemein komplexe Phase ϕ zwischen den Atomorbitalen benachbarter Zellen ändert sich kontinuierlich. Dadurch gehen die diskreten Energieniveaus des MO-Schemas (Abb. 5.24) in kontinuierliche Bänder über. Die Abbildung beschreibt ein Modell einer Kette von $\{\text{MO}_6\}$ -Oktaedern. In Abhängigkeit von k sind einige Kristallorbitale schematisch (in der realen x, y -Ebene) dargestellt, die durch Linearkombinationen aus $d_{x^2-y^2}$ -AOs des Übergangsmetalls und p_x -AOs der Liganden aufgespannt werden. Maximal bindende bzw. antibindende Beiträge erreichen die Kristallorbitale bei $k = \pi a^*$ ($\phi = \pi$).

Wechselwirkung der Metall- p - mit den Ligand- p -Orbitalen zu Kombinationen mit T_{1u} -Symmetrie der Fall (vgl. Abb. 5.24a). Im Resultat ähnelt das bindende bzw. antibindende T_{1u} -MO jeweils einem der Atomorbitale, aus deren Kombination sie hervorgehen – sowohl in der Energie als auch in der Form. Eine Wechselwirkung ist praktisch kaum vorhanden.

Diese allgemeinen Prinzipien molekularer Bindungsgerüste können auf Bandstrukturen übertragen werden, die sich aus den Molekülorbital-Schemata entwickeln lassen.²⁴ Betrachten wir zunächst eine eindimensionale periodische Struktur, in der Übergangsmetallzentren über σ -Bindungen zu Sauerstoff- p -Orbitalen verbunden sind. Ein solches Modell einer eckenverknüpften Oktaederkette wird in Abbildung 5.25 behandelt.

In der MO-Theorie werden die Molekülorbitale den Symmetriespezies zugeordnet (irreduzible Darstellungen der zur Molekülstruktur gehörenden Punktgruppe). Auf-

²⁴ Der LCAO-Ansatz ist im Zusammenhang mit Festkörperstrukturen in der sog. *tight-binding*-Methode etabliert (ASHCROFT *et al.*, 2001).

grund von Symmetrieargumenten sind MOs, die der gleichen Symmetriespezies angehören, entartet (bspw. $2 \times e_g$, $2 \times e_g^*$ bzw. $3 \times t_{2g}$, $3 \times t_{2g}^*$). Durch die zusätzlichen Symmetrieelemente der Translation (Gittervektoren) werden Spezies der Punktgruppe O_h prinzipiell um unendlich viele Symmetriespezies erweitert. Die einzelnen Kristallorbitale können auf Molekülorbitale zurückgeführt werden, die mit kontinuierlich verschobener Phase $\phi = \vec{k}\vec{g}$ gemäß des Kristallgitters aneinandergereiht werden. Dabei steht \vec{g} für einen Translationsvektor, durch den ein entsprechendes periodisches Fragment erzeugt wird; der Vektor \vec{k} entspricht einer kontinuierlichen Quantenzahl. Abhängig von \vec{k} kommen verschiedene Linearkombinationen der MOs bzw. verschiedene elektronische Zustände zustande, die auf einer unterschiedlichen gegenseitigen Phasenlage der Fragmente basieren. Die nach dieser Methode konstruierten elektronischen Zustände bilden ein „Band“, dessen Energie $E(\vec{k})$ kontinuierlich in \vec{k} verläuft. Einige solcher Kristallorbitale der exemplarischen Oktaederkette sind in Abb. 5.25 an speziellen k -Punkten skizziert. Hierfür wurden e_g -Bänder gewählt, die sich aus den e_g - und e_g^* -MOs konstruieren lassen.²⁵

Das Beispiel aus Abb. 5.25, das sich exemplarisch mit der Translationssymmetrie in einer Dimension befasst, macht deutlich, dass sich durch Variation der Phase mit \vec{k} der bindende bzw. antibindende Charakter eines Bandes verändert. Eine klare Unterscheidung zwischen bindend und antibindend aufgrund der Phase wie am Punkt $k = \pi a^*$ ist bei $k = 0$ nicht mehr möglich; die Aufspaltung zwischen dem e_g - und e_g^* -Band beruht hier allein auf den unterschiedlich großen Koeffizienten der Atomorbitale, die bei verschiedenen Ausgangsniveaus liegen.

Neben den σ - beeinflussen auch π -Wechselwirkungen die Form und energetische Lage von Molekülorbitalen und Bändern. Diese Wechselwirkungen sind jedoch schwächer ausgeprägt und können als Störung der Energieniveaus betrachtet werden, die sich allein durch die σ -Bindungen ergeben (JEAN, 2005). Dabei sind zwei wesentliche Szenarien zu berücksichtigen (s. a. Abb. 5.26):

- Sind am Metall freie d -Orbitale geeigneter Symmetrie vorhanden, die mit besetzten π -Ligandorbitalen überlappen können, so wird das entstehende bindende MO (dominiert vom Ligandorbital) im Vergleich zum einzelnen Ligandorbital stabilisiert und das entsprechend antibindende MO (mit Metall- d -Charakter) im Vergleich zum Metallorbital destabilisiert. Dies ist formal mit einem gewissen Elektronentransfer vom Ligand- zum Metall- d -Orbital verbunden (π -Hinbindung).

²⁵ Durch Linearkombination entsprechender Molekülorbitale φ_n der benachbarten Fragmente mittels eines kontinuierlichen Phasenfaktors werden näherungsweise die sog. BLOCH-Funktionen ψ_n gebildet. Diese beschreiben die Kristallorbitale in periodischen Strukturen. Sie haben die Form: $\psi_{\vec{k},n}(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} \exp(i\vec{k}\vec{g}) \cdot \varphi_n(\vec{r} - \vec{g})$, wobei \vec{g} beliebige Gittervektoren repräsentiert (i. Allg. dreidimensional). (ASHCROFT *et al.*, 2001, Kap. 10.)

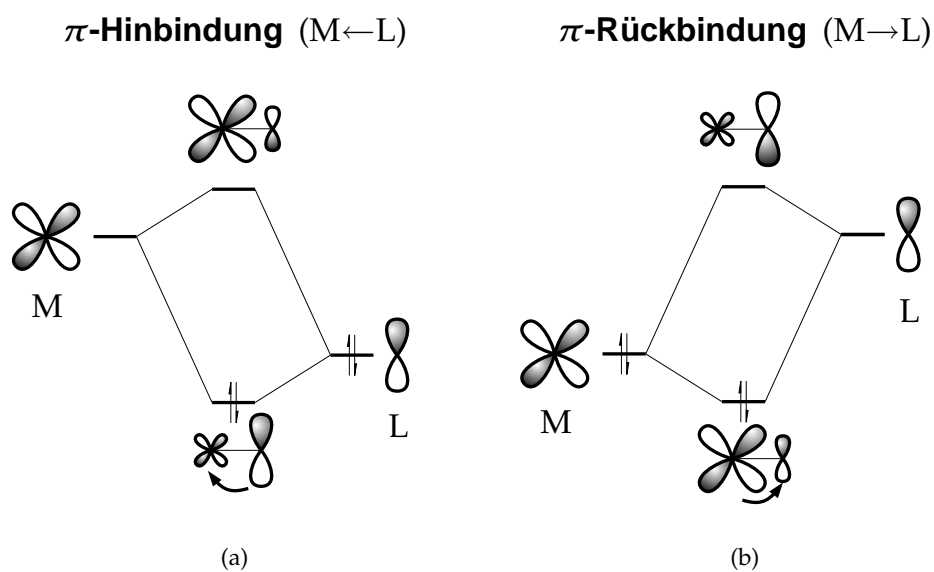


Abbildung 5.26: Liganden können als π -Donatoren (a) oder π -Akzeptoren (b) wirken, falls sie besetzte bzw. unbesetzte Atomorbitale zum Aufbau einer π -Bindung zum Metall einbringen. Auf Metallseite ist ein freies bzw. besetztes d -Orbital mit geeigneter Symmetrie vorausgesetzt. Durch Pfeile ist die jeweilige Richtung des Elektronentransfers angedeutet (π -Hinbindung, a, bzw. π -Rückbindung, b). Beide Wechselwirkungen wirken stabilisierend; der Charakter der π -MOs wird vom jeweiligen Donor-AO dominiert. (Nach JEAN, 2005.)

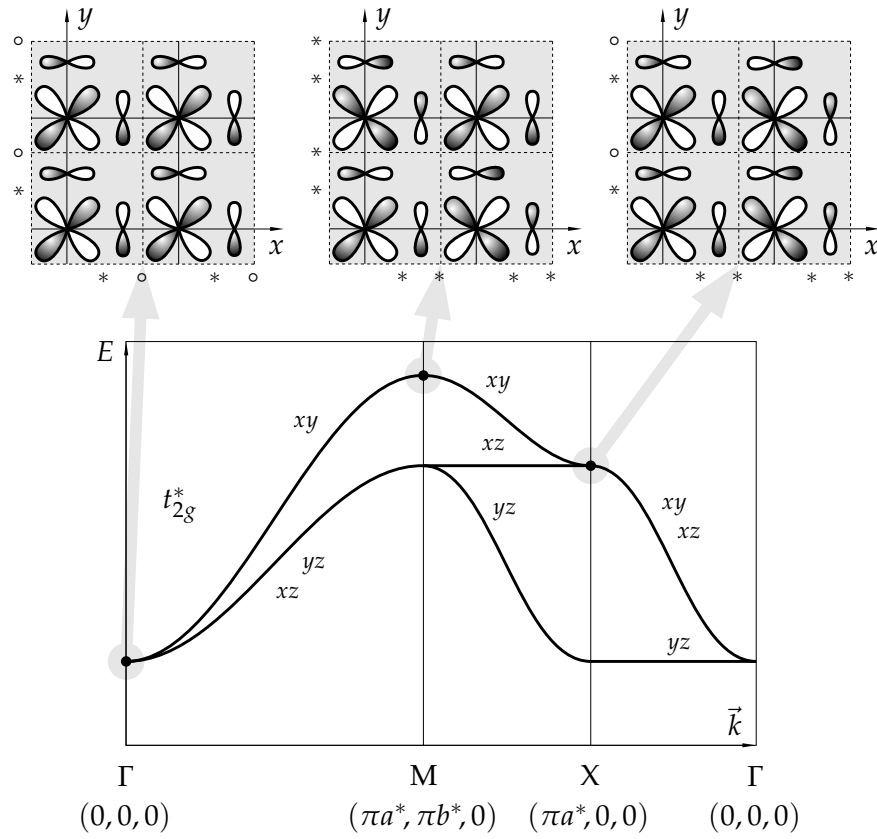


Abbildung 5.27: Schematische Konstruktion der t_{2g}^* -Bandstruktur in kubischem WO_3 (und verwandten Perowskiten). Die Dispersion $E(\vec{k})$ ist eine Folge der π -Wechselwirkung zwischen den Metall- d - und den O $2p$ -Atomorbitalen. Den elektronegativeren Sauerstoffliganden werden formal acht Elektronen zugeordnet; sie bewirken eine π -Hinbindung zum Metall. Bindende t_{2g} -Bänder sind daher durch die O $2p$ -AOs, antibindende t_{2g}^* -Bänder durch die Metall- d -AOs geprägt (vgl. Abb. 5.26a). Die hier dargestellten Bandenergien der t_{2g}^* -Kristallorbitale hängen weiter davon ab, mit welcher relativen Phasenlage abhängig von \vec{k} die AOs kombiniert werden. (Hinweis: In orthorhombischen Systemen gilt $\vec{a} \parallel \vec{a}^*$ usw., so dass bspw. $\phi = \vec{k}\vec{g} = \pi\vec{a}^* \cdot \vec{a} = \pi$.) Entsprechend wurden die skizzierten Kristallorbitale mit d_{xy} -Charakter konstruiert; ihre relativen Energieniveaus ergeben sich qualitativ aus dem Zahlenverhältnis von bindenden zu antibindenden Wechselwirkungen (markiert durch die Symbole \circ bzw. $*$).

- Ist ein besetztes d -Orbital am Metall vorhanden, das mit einem leeren π -Ligandorbital symmetrieeerlaubt überlappen kann, so wird das bindende MO (mit Metall- d -Charakter) stabilisiert, während das antibindende MO (geprägt vom Ligandorbital) destabilisiert wird. Diese Wechselwirkung ist formal mit einem gewissen Elektronentransfer zum Ligandorbital verbunden (π -Rückbindung).

Zwischen den t_{2g} -Atomorbitalen des Metalls (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) und den t_{2g} -Atomorbitalsätzen der Liganden kommt es symmetrieebedingt zu keiner σ -Wechselwirkung. Deshalb wird die Dispersion der t_{2g} -Bänder durch π -Wechselwirkung zwischen dem Metall und den verbrückenden Sauerstoffen bestimmt. Letztere wirken als π -Donatoren. Die Geometrie der Überlappung und die von \vec{k} abhängige Dispersion ist hier etwas komplexer als bei den σ -Bindungen der eindimensionalen Oktaederkette. Abb. 5.27 analysiert hierzu schematisch die t_{2g}^* -Bänder von kubischem WO_3 : Auf dem Pfad $\Gamma \rightarrow \text{M}$ ändert sich die Phase sowohl in x - als auch in y -Richtung um jeweils π . Dadurch stellt sich am M-Punkt eine maximal antibindende Kopplung zwischen am Metall zentrierten d_{xy} -Atomorbitalen und $\text{O}2p$ -Atomorbitalen ein. Die t_{2g}^* -Bänder mit d_{yz} - bzw. d_{xz} -Metall-Charakter erfahren dagegen entlang des Pfades $\Gamma \rightarrow \text{M}$ eine geringere Destabilisierung, die auf beide Bänder im selben Maße wirkt – sie bleiben daher entartet. (Weitere Details können der Bildunterschrift zu Abb. 5.27 entnommen werden.)

Ein konkretes Beispiel der Bandstrukturen im Fall von kubischem WO_3 und ReO_3 , ermittelt aus DFT-Rechnungen, gibt Abb. 5.28. Die am Γ -Punkt dreifach entarteten t_{2g}^* -Bänder mit überwiegendem d_{xy} -, d_{xz} - und d_{yz} -Charakter lassen sich der skizzierten Bandstruktur aus Abbildung 5.27 sehr gut zuordnen. In Wolfram(VI)-Oxid mit formaler $\text{W}5d^0$ -Konfiguration sind die Bänder bis zu den bindenden t_{2g} -Bändern (einschließlich) besetzt. Diese sind aufgrund der π -Hinbindung ($\text{W} \leftarrow \text{O}$) energetisch stabilisiert. Die Bandlücke von etwa 2 eV zwischen dem Valenzband und den unbesetzten t_{2g}^* -Bändern weist WO_3 als Isolator aus. In Rhenium(VI) liegt dagegen die formale Konfiguration $\text{Re}5d^1$ vor; das zusätzliche Elektron pro Rhenium-Atom besetzt einen Teil der t_{2g}^* -Bänder und charakterisiert ReO_3 als guten elektrischen Leiter.

Analyse der Bandstruktur von keramischem MTO

Abbildung 5.30 zeigt nun die Bandstruktur von keramischem MTO, die aus DFT-Rechnungen des optimierten Strukturmodells gewonnen wurde.²⁶ Die Einheitszelle des Strukturmodells nach Abb. 5.23 (S. 143) umfasst vier ReO_3 -Einheiten, von denen jeweils drei eine Methyl-Gruppe tragen. Geht man in erster Näherung von einer oktaedrischen Koordination der vier unabhängigen Rhenium-Atome aus, stehen von Seiten der Metalle je drei d -Atomorbitale für π -Wechselwirkungen mit den $\text{O}2p$ -Atomorbitalen auf Ligandenseite zur Verfügung. Daher können prinzipiell zwölf bindende t_{2g} - und

²⁶ Niveau der DFT-Rechnung: PBE/PBE/CRENBL(3-21G), CRYSTAL06 (DOVESI *et al.*, 2006).

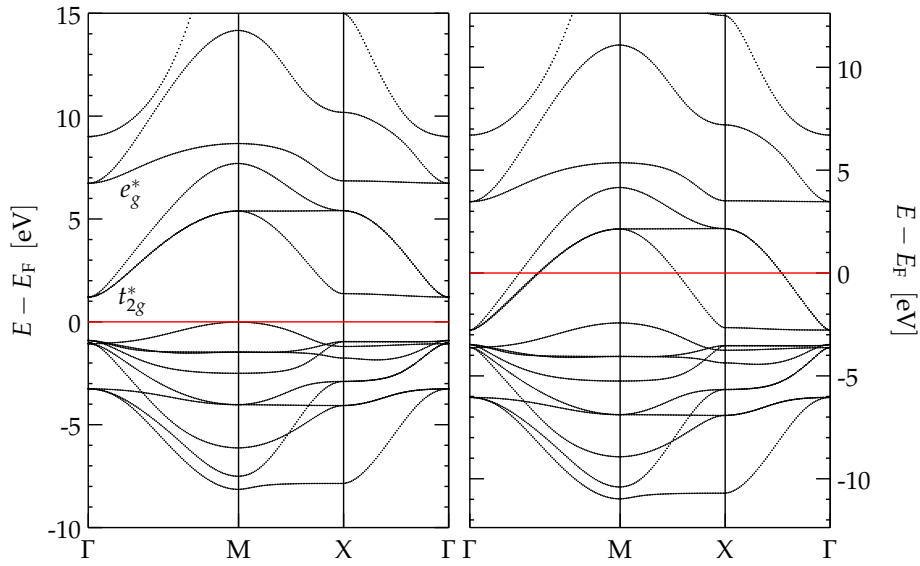


Abbildung 5.28: Bandstruktur von kubischem WO_3 (links) und ReO_3 (rechts). Dargestellt sind die Energien von Bändern entlang ausgewählter Pfade in der BRILLOUIN-Zone (vgl. Abb. 5.29a). Die Energien sind relativ zur FERMI-Energie angegeben und zueinander über die Absolutwerte skaliert. Das d^1 -System ReO_3 zeigt im Wesentlichen ein angehobenes FERMI-Niveau, das es als Leiter gegenüber dem isolierenden d^0 -System WO_3 auszeichnet. (In WO_3 sind die Zustände genau bis zu einer Bandlücke besetzt.) (DFT-Rechnung: B3LYP/CRENBL(3-21G), CRYSTAL03, SAUNDERS *et al.*, 2003.)

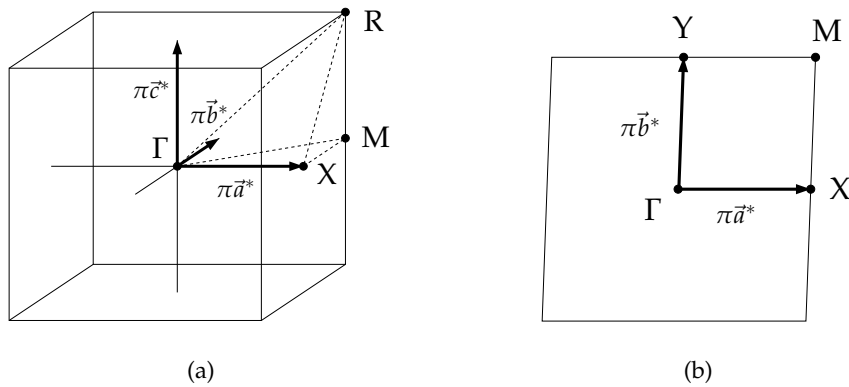


Abbildung 5.29: Ausgezeichnete Punkte in der BRILLOUIN-Zone einer kubisch primitiven Zelle (a) (kub. WO_3 , ReO_3) sowie einer zweidimensionalen schiefwinklig primitiven Zelle (b), wie sie für die Modellrechnungen zu keramischem MTO verwendet wurde. Die reziproken Zellen haben die Dimension $2\pi\vec{a}^* \times 2\pi\vec{b}^* (\times 2\pi\vec{c}^*)$, wobei für die reziproken Vektoren $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ die kristallographische Definition nach Gl. 2.6 (S. 14) benutzt wurde.

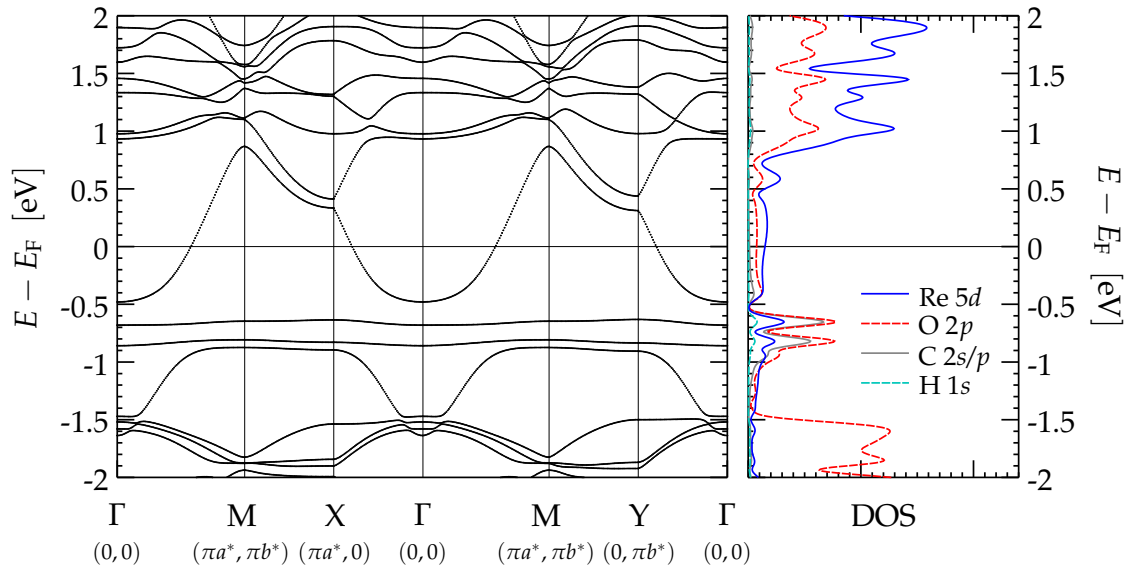


Abbildung 5.30: Bandstruktur von keramischem MTO entlang ausgezeichneter k -Punkte (vgl. Abb. 5.29b). Die Energien sind auf das FERMI-Niveau E_F bezogen. Ein einzelnes, unvollständig besetztes Band zeichnet sich deutlich als Leitungsband aus. Die partielle DOS gibt die Beteiligung verschiedener Atomorbitale an entsprechenden Bändern wieder. (DFT-Rechnung: PBE/PBE/CRENBL(3-21G), CRYSTAL06, DOVESI *et al.*, 2006.)

zwölf antbindende t_{2g}^* -Bänder durch entsprechende symmetrieadaptierte Linearkombinationen ausgebildet werden. Die zwölf t_{2g}^* -Bänder werden hauptsächlich durch Re $5d$ -Beiträge ($5d_{xy}$, $5d_{xz}$, $5d_{yz}$) bestimmt und liegen überwiegend oberhalb des FERMI-Niveaus. Nur ein Band schneidet die FERMI-Kante. Dieses Band mit starker Dispersion repräsentiert das Leitungsband. Die Bandstruktur von keramischem MTO ist dadurch deutlich komplexer als in den kubischen Beispielsystemen WO_3 und ReO_3 .

Für die Berechnung der Bandstruktur dieses Schichtsystems wurde eine zweidimensionale Elementarzelle verwendet, deren Gittervektoren \vec{a} und \vec{b} ($a = 7.58 \text{ \AA}$, $b = 7.57 \text{ \AA}$, $\angle(\vec{a}, \vec{b}) = 89.25^\circ$) ein schiefwinkliges ebenes Gitternetz aufspannen, das einem quadratischen Gitter sehr nahe kommt. Um den Vergleich mit den diskutierten Bandstrukturen in WO_3 und ReO_3 zu erleichtern, wurden analoge Symbole für die k -Punkte des reziproken Gitternetzes in keramischem MTO eingeführt (vgl. Abb. 5.29a u. 5.29b). Die Bandstruktur entlang der dargestellten Pfade $\Gamma \rightarrow M \rightarrow X \rightarrow \Gamma$ und $\Gamma \rightarrow M \rightarrow Y \rightarrow \Gamma$ ist nahezu identisch. Die beiden Achsen \vec{a}^* und \vec{b}^* , auf denen die Punkte X und Y liegen, sind deshalb annähernd äquivalent. Die pseudoquadratische Symmetrie zeigt sich somit nicht allein in der Metrik der asymmetrischen Einheit, sondern auch in der Bandstruktur. Dies ist insofern bemerkenswert, da die starken Verzerrungen der $\{CH_3ReO_5\}$ -Oktaeder im Realraum keine offensichtliche Symmetrie erkennen lassen (s. Abb. 5.23).

Ein Vergleich der Dispersion $E(\vec{k})$ des Leitungsbands von keramischem MTO mit den kubischen Systemen WO_3 und ReO_3 (Abb. 5.28) zeigt eine große Ähnlichkeit zu dem t_{2g}^* -Band mit d_{xy} -Charakter (vgl. Abb. 5.27). Die π -Wechselwirkung dieser d -Atomorbitale mit Ligand- p -Orbitalen findet nur in einer Ebene statt. Ähnliche Kristallorbitale, die überwiegend durch Metall- d_{xy} -Orbitale geprägt sind, müssten daher auch in dem Schichtsystem des keramischen MTOs möglich sein, betrachtet man die Rhenium-Zentren in keramischem MTO in erster Näherung als oktaedrisch koordiniert. Das Modell aus Abb. 5.27 kann herangezogen werden, um den spezifischen Bandverlauf von keramischem MTO zu erklären. Die Ähnlichkeit der genannten Bänder ist zunächst jedoch überraschend, da die BRILLOUIN-Zone von keramischem MTO sowohl in \vec{a}^* - als auch in \vec{b}^* -Richtung nur halbe Dimensionen wie die reziproke Zelle dieses Modells aufweist. (Dies ist eine direkte Konsequenz der doppelten Kantenlänge der realen Zelle in keramischem MTO.) In einer schematischen Konstruktion wird in Abb. 5.31 aufgeschlüsselt, wie sich das t_{2g}^* -Band mit d_{xy} -Charakter des Referenzsystems bei einer zweimaligen Verdopplung der Elementarzelle schrittweise transformiert:

Das linke Teilbild zeigt jeweils die zweidimensionale Elementarzelle, in der ausgezeichnete k -Punkte und die Pfade markiert sind, auf denen die Bandstruktur definiert wird. Das Teilbild rechts enthält die zugehörige Bandstruktur des ausgewählten t_{2g}^* -Bands.

In einem ersten Schritt wird die Verdopplung der Periodizität in Richtung \vec{a} betrachtet. Dadurch verkürzt sich die reziproke Zelle in der Richtung \vec{a}^* auf die Hälfte. Es findet eine Faltung entlang den eingezeichneten Linien statt, durch die sich die reziproke

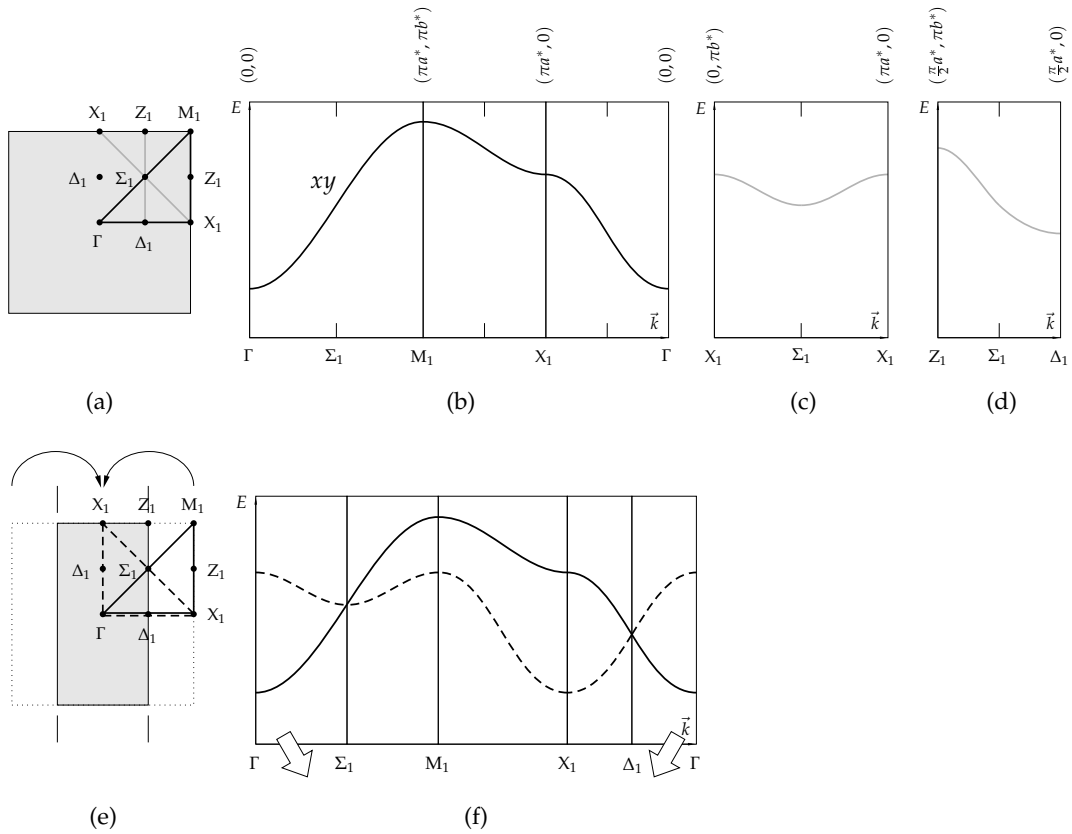
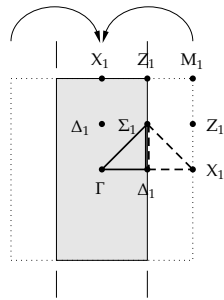
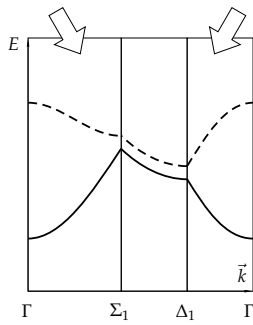


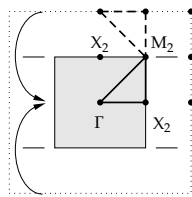
Abbildung 5.31: Schematische Modifizierung des d_{xy} -artigen Bandes durch Vervierfachung der Elementarzelle. Die Teilbilder links zeigen die reziproke Elementarzelle (BRILLOUIN-Zone); rechts sind die zugehörigen Bandstrukturen gezeigt, die dem Pfad folgen, der in der Zelle eingezeichnet ist. Für eine eindeutige Festlegung der ausgewählten k -Punkte sind in Teilbild b – d Koordinaten aufgeführt. (Details zur Faltung s. Text.)



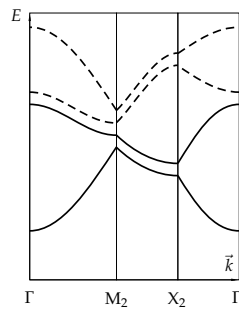
(g)



(h)



(i)



(j)

Fortsetzung von Abb. 5.31: Durch Faltung wird die Anzahl der Bänder um den Faktor vier erhöht, äquivalent zur Anzahl freier Atome. Die Struktur der unteren beiden entstandenen t_{2g}^* -Bänder (Abb. 5.31j) beschreibt die spezifischen Merkmale des Leitungsbandes und des nächsthöheren Bandes von keramischem MTO sehr gut (vgl. Abb. 5.30).

Zelle halbiert (Abb. 5.31e).²⁷ Dem zunächst betrachteten Pfad (durchgezogene Linie) wird der gestrichelt markierte Pfad überlagert. In der Bandstruktur treten nun zwei Bänder auf (Abb. 5.31f). (Durch die Faltung bleibt die Anzahl der Bänder pro Atom unverändert. Die Zahl der Atome hat sich durch die Ausdehnung der realen Elementarzelle verdoppelt.) Die Bandstruktur wird nun entlang eines anderen Pfades im k -Raum skizziert (Abb. 5.32g). Für den neuen Pfad kann ein Teil der Bandstruktur aus Abb. 5.31f übernommen werden: Der mittlere Ausschnitt der Bandstruktur $\Sigma_1 \rightarrow \Delta_1$ ist bereits in Abb. 5.31d enthalten. Für den mittleren Teilpfad würde sich in der Bandstruktur eine zweifache Entartung ergeben, da die entsprechenden Pfade $\Sigma_1 \rightarrow \Delta_1$ für beide Bänder (gestrichelte und durchgezogene Pfade in Abb. 5.32g) äquivalent sind. Zu einer tatsächlichen Verdopplung der Zelle kommt es jedoch nur, wenn die Translationssymmetrie zwischen den ursprünglich benachbarten Zellen gebrochen wird. Dies ist zugleich mit einer Aufhebung der Entartung zwischen dem ursprünglichen Band und dem zurückgefalteten Band verbunden (durchgezogene bzw. gestrichelte Pfade in Abb. 5.32g). Entsprechend wurden die Bänder in Abb. 5.32h im Bereich $\Sigma_1 \rightarrow \Delta_1$ um einen geringen Energiebetrag gegeneinander versetzt. In einem analogen zweiten Schritt wird die Zelle in Richtung \vec{b} verdoppelt, so dass die reziproke Zelle entlang den markierten Linien durch Faltung in Richtung \vec{b}^* halbiert wird (vgl. Abb. 5.32i u. 5.32j). Nun sind die k -Punkt-Symbole eingezeichnet, die der finalen Zelle entsprechen (Index 2). Zu den beiden Bändern aus der ersten Faltung kommen jetzt noch einmal zwei Bänder bei der zweiten Faltung hinzu, die aus den gestrichelt eingezeichneten Pfaden konstruiert werden können. Auch hier wurden wieder die Entartungen aufgehoben. (Diese beiden Bänder können wie zuvor aus Fragmenten der Bandstruktur aus Abb. 5.31b–d zusammengesetzt werden.)

Trotz des sehr schematischen Charakters der vorgestellten Konstruktion, lassen sich damit wesentliche Merkmale der t_{2g}^* -Bandstruktur in keramischem MTO ableiten, ausgehend von dem t_{2g}^* -Band mit d_{xy} -Charakter in ReO_3 bzw. kubischem WO_3 . Insbesondere wird die Dispersion des Leitungsbands sehr gut reproduziert, dessen Eigenschaften in starkem Maße die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Materials bestimmen. Durch die qualitative Konstruktion wird indirekt auch postuliert, dass das Leitungsband von den $\text{Re } 5d_{xy}$ -Atomorbitalen dominiert wird. Dies erscheint auch plausibel, da nur das d_{xy} -Atomorbital der Metallatome die geeignete Symmetrie aufweist, um in beiden Dimensionen der Schichtstruktur eine gute Überlappung mit den verbrückenden Sauerstoff- p -Atomorbitalen zu ermöglichen. Dies ist Voraussetzung, um ein zweidimensionales Leitungsband in der Schichtstruktur auszubilden. Ferner erklärt dieser Ansatz auch die annähernde Entartung des Leitungsbands mit dem nächsthöher liegenden Band im Bereich $M \rightarrow X$ (Abb. 5.30).

Auch die Rechnung erlaubt eine Interpretation der Ergebnisse entsprechend des

²⁷ Die Vorgehensweise der „Faltung“ ist u. a. von der PEIERLS-Verzerrung bekannt: Diese Verzerrung wird beispielsweise im Modell einer eindimensionalen Wasserstoffkette vorhergesagt.

LCAO-Ansatzes; es kann untersucht werden, zu welchen Anteilen die Atomorbitale zu den einzelnen Bändern beitragen: Die partielle DOS²⁸ schlüsselt die Zustandsdichte in die Beiträge einzelner Atome bzw. einzelner Atomorbitale auf (s. Abb. 5.30 u. Abb. 5.32).

Aufgrund der zweidimensionalen Vernetzung in keramischem MTO ist die Ausbildung von Kristallorbitalen möglich, die sich durch eine flächendeckende Überlagerung von Atomorbitalen ergeben. In Abhängigkeit von der Phase ϕ bzw. vom Wellenzahlvektor \vec{k} weisen die zugehörigen Bänder eine starke Dispersion auf. Im Gegensatz zu solchen Bändern existieren in keramischem MTO aber auch Kristallorbitale, die von den Beiträgen weitgehend isolierter Strukturfragmenten dominiert werden; zwischen diesen Fragmenten ist kaum eine Überlappung jeweiliger Atomorbitale vorhanden. Solche Fragmente führen zu Bändern mit nur sehr schwacher Dispersion, da diese kaum in Wechselwirkung mit Fragmenten benachbarter Zellen stehen. Entsprechende Bänder bewirken scharfe Maxima in der DOS, da ihre Zustandsenergien von der Phase $\phi(\vec{k}) = \vec{k}\vec{g}$ bezüglich benachbarter Fragmente nahezu unabhängig sind. Derartige Fragmente besitzen daher stark molekularen Charakter.²⁹

Eine Signatur von Fragmenten mit „molekularem“ Charakter zeigt sich in der Bandstruktur von keramischem MTO bei den Bändern unterhalb des Leitungsbands (Abb. 5.30). Die flach verlaufenden Energieniveaus verursachen scharfe Maxima in der DOS (zwei starke und ein schwächeres Maximum unterhalb E_F mit hohem C 2s/p- und O 2p-Beitrag; $E \approx -0.65 / -0.82 / -0.95$ eV) und können als Beiträge der Re–CH₃ σ -Bindungen interpretiert werden. Während die Bänder bei -0.65 eV und -0.82 eV flach, ohne bemerkenswerte Dispersion verlaufen, weist das dritte Band ($E \leq -0.95$ eV) in der Umgebung des Γ -Punkts eine starke Dispersion auf. Die DOS zeigt an, dass mit zunehmender Energieabsenkung die C 2s/p-Beiträge zu diesem Band verschwinden. Auch dieses Band besitzt somit kaum Dispersion in jenen Bereichen des k -Raums, die zu einer Re–CH₃- σ -Bindung beitragen. Aus den drei unterschiedlichen Energieniveaus der Maxima in der DOS, die den σ (Re–C)-Bindungen zugeordnet werden, kann man ableiten, dass sich die chemische Umgebung der drei Methyl-Gruppen in der Rechnung unterscheidet. Dieser Befund wird im Experiment durch Festkörper-NMR-Spektren bestätigt, wo unterschiedliche ¹³C-Signale gefunden wurden (vgl. Kap. 5.3.2, S. 132). Um im Folgenden die Atomorbitalbeiträge hinsichtlich der vier individuellen Metallzentren und derer 5d-Atomorbitale zu differenzieren, wurde die DOS weiter untergliedert (Abb. 5.32).

Die Bänder oberhalb von 0.5 eV besitzen starken d_{xz} -, d_{yz} - und d_{xy} -Charakter

²⁸ DOS: Zustandsdichte (engl. *density of states*); partielle DOS: Zustandsdichte bezogen auf selektierte Atomorbitalbeiträge zur Gesamtwellenfunktion.

²⁹ Ein Molekulkristall als Grenzfall zeigt in der Bandstruktur scharfe Energieniveaus, die den molekularen Zuständen des Einzelmoleküls entsprechen. Er ist aus Einzelmolekülen aufgebaut, die nur durch VAN-DER-WAALS-Kräfte zusammengehalten werden. Die AOs verschiedener Moleküle überlappen daher praktisch nicht.

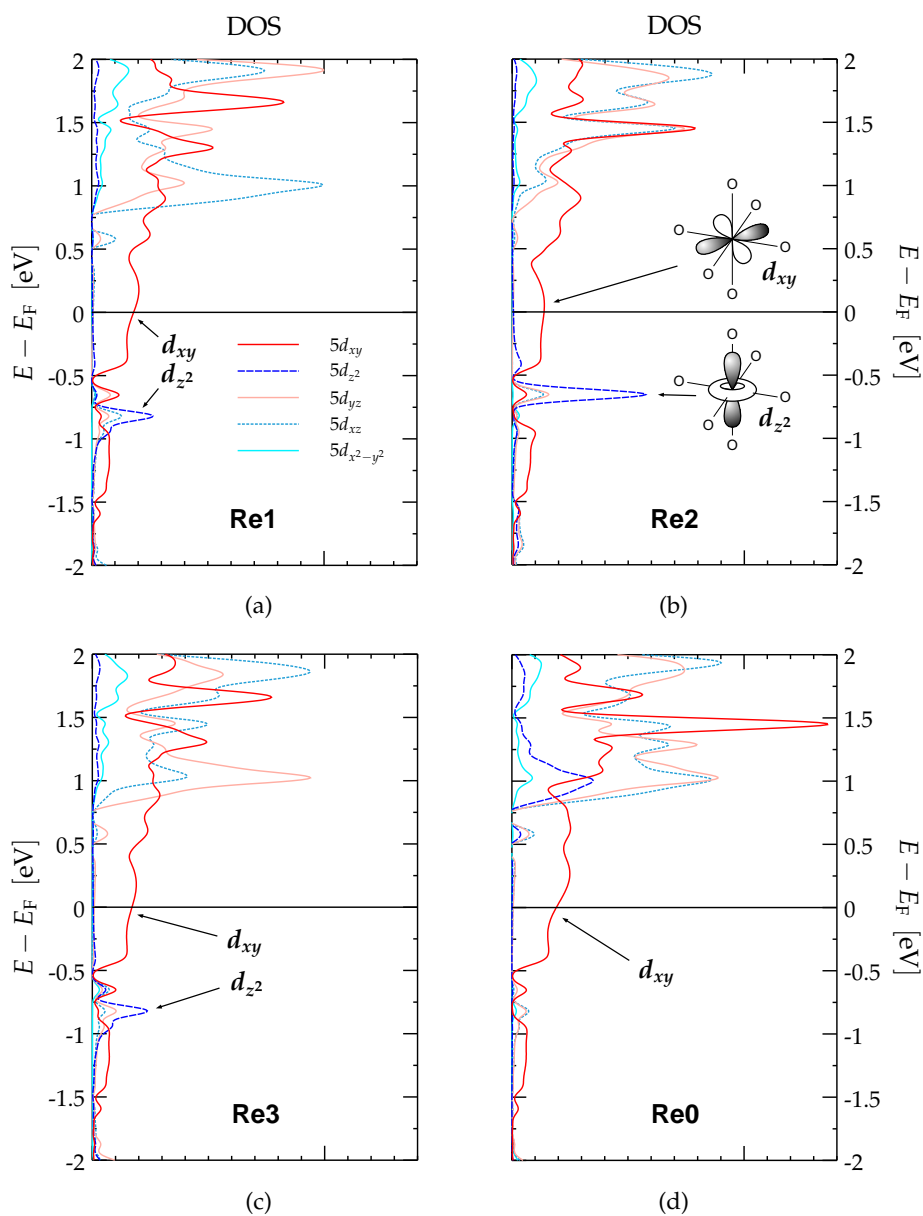


Abbildung 5.32: Partielle DOS aufgeschlüsselt nach Re 5d Beiträgen. Die Zuordnung der einzelnen Atome Re0 (demethyliert) bis Re4 können Abb. 5.23b (S. 143) entnommen werden. In Diagramm b ist die Orientierung der entsprechenden Atomorbitale abgebildet.

(Abb. 5.32; die \vec{x} - und \vec{y} -Achse des lokalen Koordinatensystems liegen innerhalb der Vernetzungsebene, s. Abb. 5.32b); diese entsprechen den t_{2g}^* -Bändern. Die t_{2g} -Bänder werden als die *bindenden* Pendants durch O 2p-Beiträge dominiert und liegen unterhalb von -1.5 eV, wie Abb. 5.30 bestätigt. Beiträge der Re $d_{x^2-y^2}$ -Atomorbitale sind in dem betrachteten Energieintervall $[-2\text{ eV}|+2\text{ eV}]$ quasi nicht präsent. Sie tragen zum e_g -artigen σ -Gerüst mit den verbrückenden Sauerstoffen bei. Die Aufspaltung in die e_g - und e_g^* -Bänder ist so groß, dass diese Bänder noch weiter unterhalb bzw. oberhalb der FERMI-Kante zu finden wären. Die d_{z^2} -Atomorbitale tragen nur zu den drei flachen Bändern bzw. Bandausschnitten unterhalb des Leitungsbands bei, zu denen auch die zuvor diskutierten C 2s/p-Atomorbitale einen signifikanten Beitrag liefern (Maxima in der DOS v. Re1 5d_{z²} bis Re3 5d_{z²} bei -0.65 , -0.82 bzw. -0.95 eV). Dies ist konsistent mit der vorausgegangenen Interpretation dieser Zustände als Beiträge zu $\sigma(\text{Re}-\text{C})$ -Bindungen, die vornehmlich entlang der lokalen \vec{z} -Achse ausgerichtet sind. Im Gegensatz zu dreidimensionalen Perowskiten, sind die Rhenium-Atome in keramischem MTO in \vec{z} -Richtung nicht über Sauerstoffe verbunden.

Die Zustände an der FERMI-Kante werden fast ausschließlich durch Re 5d_{xy}-Orbitale zusammen mit geringeren Anteilen von O 2p-Orbitalen gebildet, wie der partiellen DOS zu entnehmen ist. Diese Beiträge zum Leitungsband wurden schon auf Grundlage der schematischen Ableitung des Bandverlaufs $E(\vec{k})$ angenommen und werden hier durch die DOS bestätigt. In Abbildung 5.33 ist das Kristallorbital des Leitungsbands am X-Punkt ($\pi a^*, 0, 0$) graphisch dargestellt.³⁰ Es zeigt deutlich die dominanten Beiträge von Re 5d_{xy}- und O 2p-Atomorbitalen mit überwiegend antibindenden Wechselwirkungen, charakteristisch für ein t_{2g}^* -Band.

Zum Abschluss dieses Kapitels zur elektronischen Struktur von keramischem MTO sollen die erzielten Erkenntnisse noch einmal kurz diskutiert werden. Zunächst konnte aussagekräftig belegt werden, dass keramisches MTO eine außergewöhnliche Schichtstruktur aufweist, die nicht mit Graphit oder MoS₂ vergleichbar ist. Entsprechende Hinweise liefert das physikalische Verhalten (zweidimensionales Verhalten in der spezifischen Wärme und im elektr. Widerstand), die enge Verwandtschaft zum Schichtsystem Poly-MTO (chemische Analyse, chemisches Verhalten; diffraktometrischer Nachweis der Schichtstruktur von Poly-MTO) und das charakteristische Pulverdiffraktogramm (Subperiodizität).

Aufgrund des partiell amorphen Charakters können aus dem Diffraktogramm nicht genügend Informationen für eine Strukturlösung gezogen werden. Ein mögliches Strukturmodell wurde daher rein rechnerisch aufgestellt und optimiert. Dabei kam es zu einer Verkipfung der {CH₃ReO₅}-Oktaeder, die keiner speziellen Symmetrie zu unterliegen scheint. Experimentell wurden hierzu konsistente Ergebnisse gefun-

³⁰ Für die graphische Darstellung eines spezifischen Kristallorbitals (berechnet in CRYSTAL06, DOVESI *et al.*, 2006), wurde ein Skript entwickelt, das die Visualisierung mittels MOLEKEL4.3 (FLÜKIGER *et al.*, 2000) in Form eines Molekülorbitals ermöglicht. Dabei werden die Orbitalbeiträge einer zentralen Zelle phasenrichtig um die Beiträge benachbarter Zellen ergänzt. (FORM.MO.PERL, HELBIG *et al.*, 2006)

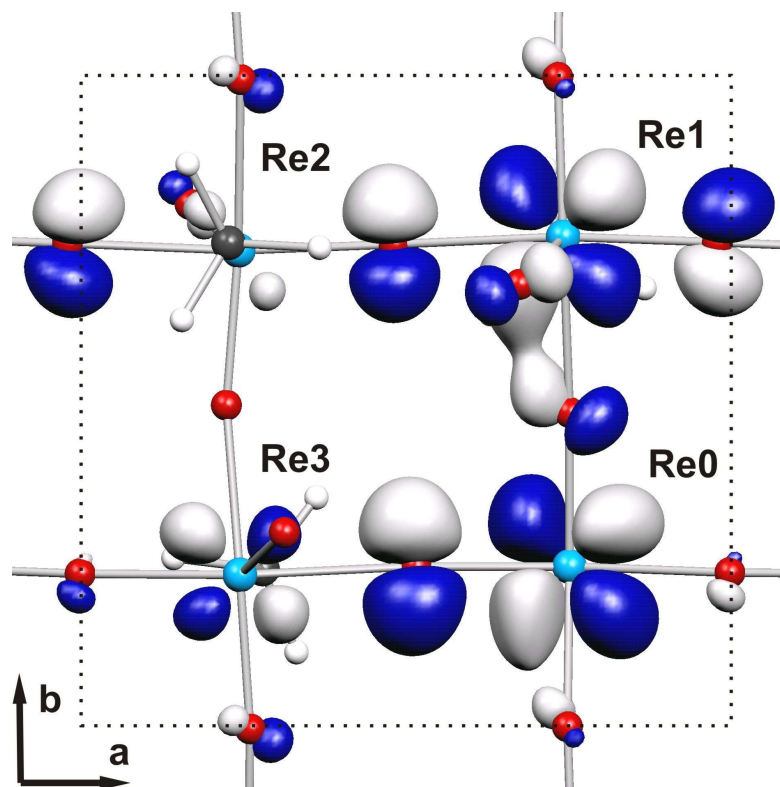


Abbildung 5.33: Graphische Darstellung des Kristallorbitals des Leitungsbands von keramischem MTO am X-Punkt, dessen Energie nahe an der FERMI-Kante liegt. (Isokontur-Darstellung von $|\psi|^2$, Einfärbung entsprechend des Vorzeichens der hier reellen Wellenfunktion Ψ .) Der Ausschnitt zeigt eine Elementarzelle – die Sauerstoffatome am rechten und unteren Rand gehören bereits benachbarten Zellen an. An diesen Atomen ist die für den X-Punkt charakteristische Phasenbeziehung erkennbar: Benachbarte Zellen in Richtung \vec{a} haben entgegengesetzte Phase, in Richtung \vec{b} die gleiche Phase. (FORM.MO.PERL, HELBIG *et al.*, 2006)

den: Auch NMR-Studien ließen auf unterschiedliche lokale chemische Umgebungen der Rhenium-Zentren schließen. Außerdem gab die Auswertung der Beugungsdaten in Zusammenhang mit dem morphologischen und mechanischen Erscheinungsbild von keramischem MTO (als ausgesprochen hartes Schichtsystem) Grund zur Annahme, dass die Schichten Krümmungen aufweisen. Vor diesem Hintergrund kann auch die Geometrieoptimierung des Theoriemodells als Tendenz zu einer ungeordneten Verkipfung der $\{\text{CH}_3\text{ReO}_5\}$ -Oktaeder gesehen werden. Eine Krümmung der Schicht lässt sich im planaren periodischen Gitter des Modells nicht nachempfinden; eine geringfügige Wölbung wäre jedoch eine plausible Konsequenz solcher Verkipfungen. (Es sei hier angemerkt, dass die gefundenen Verkipfungen ohne wesentliche Auslenkung der Rhenium-Atome auftreten. So entsteht kein Widerspruch zu dem im Pulverdiffraktogramm zu erkennenden gleichmäßigen quadratischen Gitter, das durch die Rhenium-Anordnung dominiert wird.)

Die Bandstruktur dieses – mit Experimenten konsistenten – Modells zeigt ein halb besetztes Leitungsband. Es macht den metallischen Charakter von keramischem MTO aus. Die Rekonstruktion durch den Faltungsansatz zeigt, dass es sich dabei um ein t_{2g}^* -artiges Band mit d_{xy} -Charakter handelt. Dies bestätigt die Analyse der DOS durch Zerlegung in partielle Anteile. Der Vergleich mit einer Referenzstruktur, die nur eine Rhenium-Einheit pro Elementarzelle besitzt, zeigt einerseits, dass sich die Zahl der t_{2g}^* -artigen Bänder mit d_{xy} -Charakter vervierfacht. Andererseits hängt die Vergrößerung der Zelle mit einer Aufhebung von Entartungen zwischen diesen Bändern zusammen, so dass einige Bänder teilweise angehoben werden und tiefer liegende Bänder zum Teil abgesenkt werden (vgl. Faltungsstruktur). Dadurch ergibt sich im Mittel auch eine Absenkung des Leitungsbands, was auf das System stabilisierend wirkt.

Ein wichtiges Ergebnis der Rechnung ist auch, dass zum Leitungsband gleichermaßen $5d_{xy}$ -Atomorbitale *aller* Rhenium-Zentren beitragen (Abb. 5.32a–d). Da die Zustände an der FERMI-Kante homogen über die zweidimensionale Struktur ausgedehnt sind, kommt es bereits bei diesem Demethylierungsgrad von 0.25 zu leitendem Verhalten. Andere Ansätze zur Beschreibung von Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Zusammensetzung, gehen von der *Perkolationstheorie* aus. So erklärt HOLCOMB (1999) in Na_xWO_3 beispielsweise den von der Konzentration x abhängigen Metall-Isolator-Übergang mit einer Überschreitung der Perkolationsschwelle $p_c = x_c$. Er geht davon aus, dass bei niedriger Natrium-Dotierung x die zusätzlichen Elektronen in gebundenen Zuständen nahe der Natrium-Atome lokalisieren. Erst wenn Nachbarzellen mit Natrium-Atomen besetzt sind, können diese Elektronen Zustände ausbilden, die über direkte Natrium-Nachbarn verteilt sind. Mit zunehmender Besetzungswahrscheinlichkeit $p = x$ steigt auch die Größe solcher Verbunde an. Ab einer kritischen Besetzungsdichte p_c , der sog. Perkolationsschwelle, ist der komplette Kristall mit einem solchen Verbund durchsetzt; damit liegt ein leitfähiger Zustand, ein „Leitungsband“ vor. HOLCOMB beschreibt mit dieser Methode auch d^0 -Systeme, die durch Substitution eine formale Reduktion erfahren. Für eine kubische Anordnung wird nach der Perkulations-

theorie ein Schwellwert von $x_c = 0.31$ angenommen. Für keramisches MTO muss eine quadratische Anordnung zugrunde gelegt werden; hier ist ein noch höherer Schwellwert von $x_c = 0.59$ zu erwarten. Nach der Perkolationstheorie dürfte keramisches MTO mit $x = 0.25$ also nicht leitend sein. Die vorgestellte Bandstrukturechnung beschreibt das Schichtsystem damit deutlich besser als der Perkulationsansatz.

Ferner weist das behandelte Modell eine interessante Übereinstimmung zwischen Bandverteilung und Demethylierung auf: Die Struktur ist geometrisch so aufgebaut, dass genau eines der insgesamt zwölf t_{2g}^* -artigen Bänder energetisch besonders tief liegt. Gleichzeitig ist durch die Demethylierung an einem der Rhenium-Zentren formal genau ein zusätzliches Elektron pro Elementarzelle generiert worden, das zur Besetzung dieses Leitungsbands zur Verfügung steht. Hier wird deutlich, dass eine sehr günstige energetische Abstimmung des Systems vorliegt.

Setzt man diesen Gedanken auf größere asymmetrische Einheiten fort, so erscheinen auch solche Einheiten mit einem demethylierten Rhenium-Zentrum günstig. Dabei würde die Anzahl der zweidimensional ausgedehnten Bänder mit d_{xy} -Charakter weiter ansteigen, wobei sich bei geeigneter Geometrie jeweils wieder nur ein tief liegendes Leitungsband ausbilden würde. Mit diesem Ansatz ist ein Übergang vom vorliegenden Modell (Methyl-Gruppen-Gehalt: 0.75) hin zu Systemen mit höherem Methylgehalt nachvollziehbar. Dies würde den experimentellen Beobachtungen entsprechen, dass sich keramisches MTO mit variablem Methyl-Gruppen-Gehalt synthetisieren lässt.

Dieser Ansatz ist außerdem mit der Tendenz zu einer amorphen Verkipfung der $\{\text{CH}_3\text{ReO}_5\}$ -Oktaeder vereinbar. Wenn sich im Zuge einer Vergrößerung der asymmetrischen Einheit um weitere methylierten Rhenium-Zentren auch mehr nicht entartete Bänder ausbilden, so erfordert dies eine kontinuierliche Reduzierung der Symmetrie. Die Ergebnisse der Bandstrukturechnung, bei der immer nur eine beschränkte asymmetrische Einheit realisierbar ist, liefern somit einen Ausgangspunkt, um keramisches MTO auch als partiell amorphes Material zu verstehen.

6 Molybdäntrioxid-System

6.1 Hybrides Molybdänoxid-Schichtsystem $\text{MoO}_3 \cdot \text{Bipy}_{0.5}$

Molybdäntrioxid kann in zwei unterschiedlichen strukturellen Phasen vorliegen: In der β -Phase weist die Struktur eine Konnektivität auf, die der ReO_3 Struktur entspricht. Hier sind MoO_6 Oktaeder über Ecken miteinander verknüpft. Die thermodynamisch stabilere Phase stellt jedoch die α -Phase dar, bei der die MoO_6 -Oktaeder teilweise eckenverknüpft, teilweise kantenverknüpft auftreten. In der α -Phase wird durch die kovalenten Mo–O-Bindungen kein dreidimensionales Netzwerk wie in der β -Phase aufgebaut; es liegt eine Schichtstruktur vor. Die charakteristische Struktur der β -Phase kann durch das Einbringen von organischen Liganden stabilisiert werden: Dadurch können Schichtsysteme aus eckenverknüpften MoO_6 -Oktaedern aufgebaut werden; in der Richtung senkrecht zu den Schichten wird eine der kovalenten Sauerstoffbindungen durch eine Donor-Bindung zum organischen Liganden ersetzt (bspw. 4,4'-Bipyridin, vgl. Abb. 6.1).

Solche Strukturen wurden erstmals von JOHNSON *et al.* (1981) entdeckt und strukturell von HAGRMAN *et al.* (2000) untersucht. Die Synthese erfolgt über einen Hydrothermal-Prozess. Diese Methode stellt einen besonders geeigneten Zugang zu derartigen Hybridmaterialien dar, da hier anorganische Stoffe zusammen mit organischen Molekülen in Lösung gebracht werden können, ohne dass sich die meist empfindlicheren organischen Reaktionspartner zersetzen. Dies wird durch einen erhöhten Druck im Reaktionsgefäß bewirkt, der die Dielektrizitätskonstante des Mediums und damit die Löslichkeit der Edukte erhöht. Gleichzeitig wird die Reaktionskinetik erhöht, da sich die Viskosität erniedrigt und sich dadurch die Diffusion erhöht. Aufgrund dieser Eigenschaften sind relativ niedrige Reaktionstemperaturen (120 °C– 200 °C) möglich, die den Einsatz von organischen Reaktionspartnern ermöglichen.

Die hier untersuchten Proben wurden in einem eigens angefertigten Autoklaven (Reaktionsvolumen 8 ml) aus MoO_3 und 4,4'-Bipyridin mit Wasser als Lösungsmittel hergestellt. Der Autoklav wurde zu 45 % mit den Edukten im Verhältnis $n(\text{MoO}_3) : n(4,4'\text{-Bipyridin}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 0.19 : 0.18 : 200$ befüllt und für 72 h auf 160 °C erhitzt;¹ die Abkühlzeit betrug 1.5 h. Dabei konnten orange transparente Kristalle von $\text{MoO}_3 \cdot (4,4'\text{-Bipyridin})_{0.5}$ gewonnen werden (HAUF, 2006). Das Schichtsystem $\text{MoO}_3 \cdot \text{Bipy}_{0.5}$ ist

¹ Wasser hat bei einer Temperatur von 150 °C einen Dampfdruck von 4.75 bar (LIDE, 1996). Bei der Reaktion werden etwas geringere Drücke herrschen, da die gelösten Stoffe i. d. R. den Dampfdruck erniedrigen.

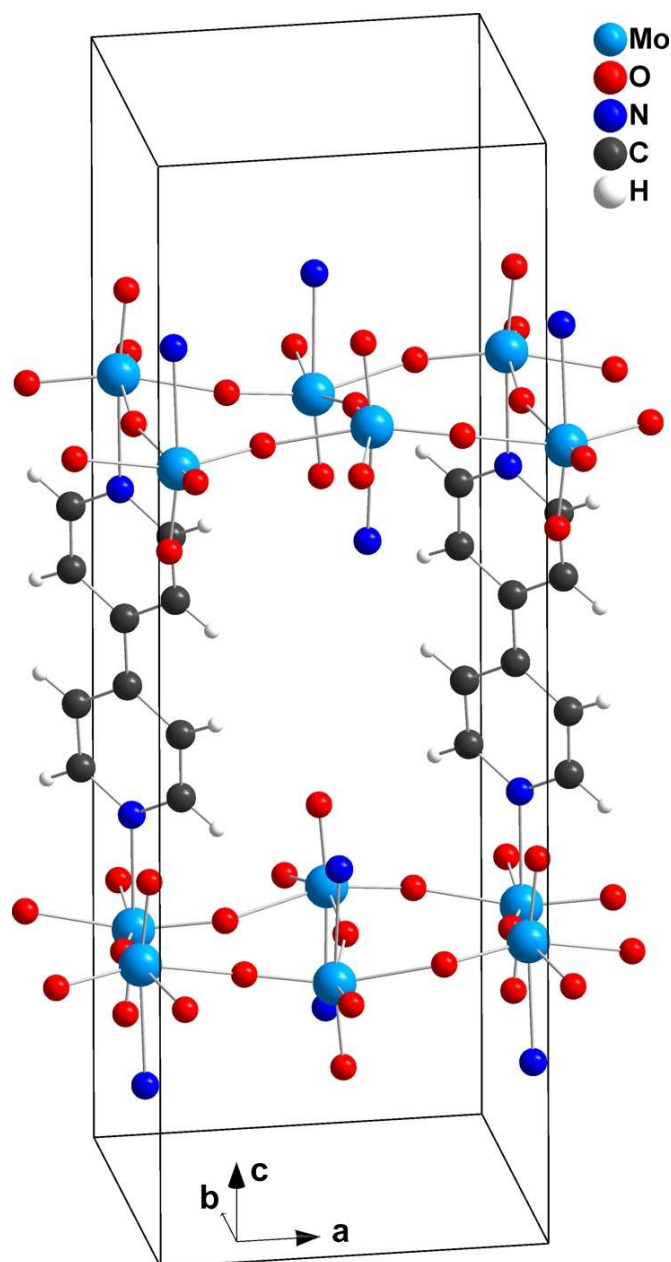


Abbildung 6.1: Strukturmodell von $\text{MoO}_3 \cdot (4,4'\text{-Bipyridin})_{0.5}$. Schichten aus eckenverknüpften MoO_6 -Oktaedern sind in der dritten Dimension durch organische Linkermoleküle (4,4'-Bipyridin) miteinander verknüpft. In der Grafik sind nur einige 4,4'-Bipyridin-Liganden eingezeichnet, andere sind nur durch die koordinierenden Stickstoff-Atome repräsentiert (vgl. HAGRMAN *et al.*, 2000).

in charakteristischer Weise über die 4,4'-Bipyridin-Liganden als sog. *Linkermoleküle* verbunden, wie Abb. 6.1 zeigt. Diese Brücken vernetzen die MoO_3 -Schichten stabil und in einer bestimmten gegenseitigen geometrischen Beziehung. Dadurch zeichnet sich das System durch höhere Stabilität bzw. Kristallinität gegenüber Poly-MTO und keramischem MTO aus. Die stabile strukturelle Beziehung zwischen den einzelnen Oxidschichten begünstigt auch das Wachstum von Einkristallen, was bei den $\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Systemen aufgrund der schwach gebundenen interkalierten Wasserschicht nicht der Fall ist (vgl. Kap. 4.2 u. 7.1).

Eine detaillierte strukturelle Charakterisierung des Systems gelang an einem Kristall der Größe $0.09 \times 0.08 \times 0.04$ mm mittels Einkristall-Röntgendaten hoher Qualität, aufgenommen bei $T = 6$ K. Die korrekte Erfassung der Struktur wird jedoch durch ihre hohe Pseudosymmetrie und eine auftretende Fehlordnung erheblich erschwert. Diese kristallographischen Untersuchungen an $\text{MoO}_3 \cdot \text{Bipy}_{0.5}$ wurden von SCHWENDINGER (2007) im Rahmen ihrer Masterarbeit durchgeführt.

6.1.1 Strukturbestimmung

Die bestimmten Zellkonstanten $a = 7.5380(4)$ Å, $b = 7.35554(5)$ Å, $c = 22.4020(17)$ Å, $\alpha = \gamma = 90^\circ$ und $\beta = 90.127(5)^\circ$ ergeben kein eindeutiges Entscheidungskriterium für ein monoklines bzw. orthorhombisches Kristallsystem. Die Abweichung im Winkel β von der orthorhombischen Zelle ist äußerst gering. Für eine spätere Klärung dieser Fragestellung wurden die Daten zunächst im triklinen System, das heißt ohne Einschränkung der Geometrie und ohne Mittelung, integriert. Aus den Mittelungsstatistiken der symmetrieäquivalenten Reflexe in verschiedenen Raumgruppen ergaben sich als potentielle Kandidaten eine monokline und zwei orthorhombische Raumgruppen (s. Tab. 6.1).

Kristallsystem	Raumgruppe	LAUE-Gruppe	R_{int}
monoklin	$P2_1/c$ (zentrosymm.)	$2/m$	0.033
orthorhombisch	$Pbc2_1$ (azentrisch)	mmm	0.059*
orthorhombisch	$Pbca$ (zentrosymm.)	mmm	0.045

Tabelle 6.1: Raumgruppen, die für $\text{MoO}_3 \cdot \text{Bipy}_{0.5}$ aufgrund guter Mittelungsstatistik in Frage kommen. Die Mittelung wurde nach vorangehender Absorptionskorrektur durchgeführt. (* FRIEDEL-Paare nicht gemittelt.)

Diese drei Raumgruppen ergeben sich auch als mögliche Varianten bei einer statistischen Auswertung der Reflexgruppen im Hinblick auf Auslöschungsregeln. Aufgrund des verwendeten *imaging-plate*-Detektorsystems war die Rekonstruktion rezi-

proker Netzebenen aus den einzelnen Aufnahmen möglich. Bei einer genauen Auswertung der entsprechenden Netzebenen konnten einzelne Reflexe ausgemacht werden, die bestimmte Auslöschungen signifikant durchbrechen. Aufgrund der Verletzung von Auslöschungsregeln konnten die orthorhombischen Raumgruppen $Pbc2_1$ und $Pbca$ ausgeschlossen werden.

Über statistische Methoden kann auch die Wahrscheinlichkeit eines Inversionszentrums bestimmt werden. Dazu wird meist der sog. $N(z)$ -Test verwendet, bei dem das experimentelle (kumulative) Intensitätshistogramm mit erwarteten Verteilungsfunktionen für zentrosymmetrische bzw. azentrische Strukturen verglichen wird (CLEGG *et al.*, 2001). Diese Untersuchung liefert für $\text{MoO}_3 \cdot \text{Bipy}_{0.5}$ ein starkes Indiz, dass es sich hier um eine zentrosymmetrische Struktur handelt.

Statistische Methoden liefern somit bereits eine klare Präferenz für die Raumgruppe $P2_1/c$. Bei der Strukturlösung und -verfeinerung wurden dennoch alle drei Raumgruppen berücksichtigt, die qualitativ sehr ähnliche Strukturen lieferten.

Strukturmodell in $Pbc2_1$

In der Raumgruppe $Pbc2_1$ konnte ein Strukturmodell routinemäßig über direkte Methoden (SIR92, ALTOMARE *et al.*, 1993) gewonnen werden, das mit isotropen Auslenkungsparametern verfeinert wurde (SHELXL, SHELDRICK, 1997a). Eine genaue Analyse der Geometrie der Pyridinringe lässt jedoch gewisse Verzerrungen in den Pyridin-Ringen ($\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$) erkennen. Als Referenzsystem wurde eine Geometrieoptimierung² eines 4,4'-Bipyridin verwendet, das zwei MoO_3 -Einheiten miteinander verknüpft. Hier sind beide Pyridin-Ringe in sich planar und untereinander koplanar. Dagegen erscheinen die Pyridin-Ringe im Strukturmodell für $\text{MoO}_3 \cdot \text{Bipy}_{0.5}$ nicht vollständig planar sowie gegeneinander verdreht. Auch die asymmetrische Verteilung von Bindungslängen und -winkeln deutet auf Probleme bei der Beschreibung der Struktur in dieser Raumgruppe hin. Aus diesem Grund wurde die Raumgruppe $Pbc2_1$ verworfen.

Strukturmodelle in $Pbca$ und $P2_1/c$

Auch in den Raumgruppen $Pbca$ und $P2_1/c$ gelang eine problemlose Strukturlösung mit direkten Methoden (SIR92, ALTOMARE *et al.*, 1993) und anschließender Verfeinerung (SHELXL, SHELDRICK, 1997a). Die Geometrie der Pyridin-Ringe ist in beiden Raumgruppen gleichmäßig und symmetrisch; die Bindungslängen und -winkel stimmen mit dem theoretischen Modell gut überein. Auffällig groß wirken in beiden Modellen die Auslenkungsparameter der verbrückenden Sauerstoffe.

² Funktionale/Basissatz: PBEPBE/LANL2DZ (FRISCH *et al.*, 2004; PERDEW *et al.*, 1996, 1997; HAY und WADT, 1985a,b).

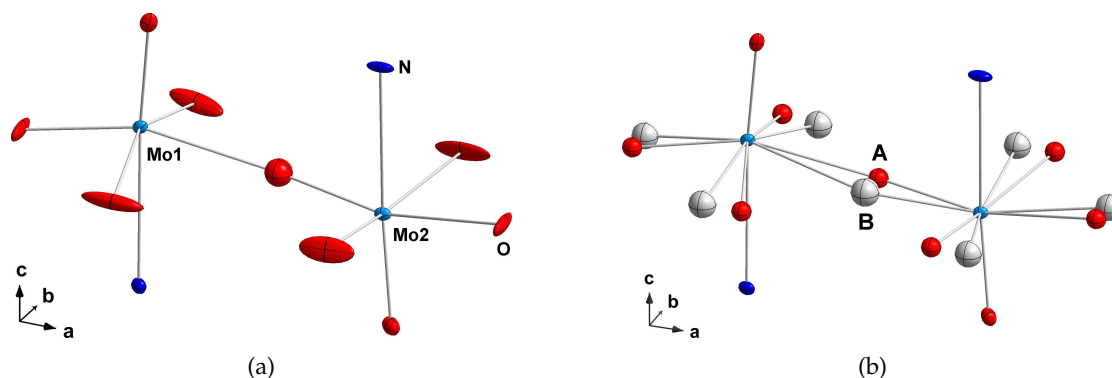


Abbildung 6.2: Die spezielle anisotrope Auslenkung der verbrückenden Sauerstoffe (a) ist ein Hinweis auf deren tatsächliche Fehlordnung mit den alternativen Positionen A und B (b). (Repräsentativ auch für die Struktur in $Pbca$ ist hier das Strukturmodell in $P2_1/c$ gezeigt.)

6.1.2 Fehlordnungsmodelle

Bei anisotroper Verfeinerung der entsprechenden ADPs verformen sich diese „zeppelinförmig“, wie Abb. 6.2a exemplarisch für die Raumgruppe $P2_1/c$ zeigt. Diese Elongation lässt sich nicht auf thermische Schwingungen zurückführen, sondern gibt einen klaren Hinweis auf eine Fehlordnung. Um eine mögliche Fehlordnung der verbrückenden Sauerstoffe aufzudecken, wurde in der Nähe der betroffenen Atome nach Maxima in der Restelektronendichte gesucht. Für alle Sauerstoffe in der Vernetzungsebene konnte dadurch eine zusätzliche, leicht abweichende Atomposition gefunden werden. Die Atompositionen spalten sich entlang der Ausrichtung der ursprünglichen, verzerrten ADPs auf, wobei jeweils nur eine der korrespondierenden kristallographischen Lagen pro Zelle im Kristall besetzt ist (vgl. Abb. 6.2b).

In den so gewonnen Fehlordnungsmodellen für die Raumgruppe $P2_1/c$ und $Pbca$ lassen sich die verbrückenden Sauerstoffatome nicht mit anisotropen ADPs verfeinern; durch die Nähe der Atomkoordinaten treten hierfür bei der Verfeinerung zu starke Korrelationen zwischen den Auslenkungsparametern benachbarter Sauerstoffe auf. Für jedes Paar optionaler Sauerstoff-Positionen A und B wurde zunächst ein identischer Besetzungsfaktor von $N_A = N_B = 0.5$ angenommen und im weiteren Verlauf unabhängig verfeinert (Randbedingung: $N_A + N_B = 1$).³ Die Ergebnisse dieser Verfeinerung führt Tabelle 6.2 auf (s. a. Abb. 6.3).

Die einzelnen unabhängig bestimmten Werte der Besetzungsfaktoren sind hier äußerst aussagekräftig. Offensichtlich lassen sich die fehlgeordneten Positionen der

³ Die formale Beschreibung dieser Fehlordnung geht von einer statistischen, nicht periodischen Verteilung der Besetzungen A und B aus. Sie wird gemäß Gl. 3.18a (S. 67) behandelt (hier: $\alpha_z \equiv N_z$). Siehe auch Erläuterung in Kap. 3.2.2.

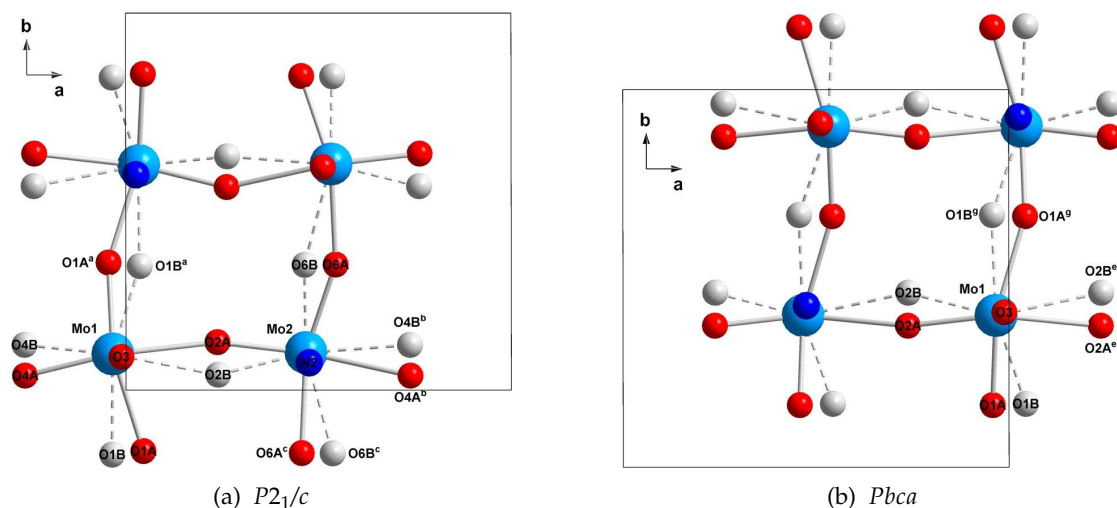


Abbildung 6.3: Fehlordnung im Modell $P2_1/c$ (a) und im Modell $Pbca$ (b). Darstellung einer Elementarzelle mit Blickrichtung entlang \vec{c} . (Symmetrieeerzeugte Atome: $^a(\bar{x}+2, y+\frac{1}{2}, \bar{z}+\frac{1}{2})$, $^b(x+1, y, z)$, $^c(x+1, y-1, z)$, $^e(x-\frac{1}{2}, y+1, \bar{z}+\frac{1}{2})$, $^g(\bar{x}+1, y+\frac{3}{2}, \bar{z}+\frac{1}{2})$.)

	N_A / N_B	$P2_1/c$ (monoklin)	$Pbca$ (orthorhomb.)
individuelle Verfeinerung	O1A / O1B	0.742(4) / 0.258(4)	0.475(4) / 0.525(4)
	O2A / O2B	0.725(4) / 0.275(4)	0.485(4) / 0.515(4)
	O4A / O4B	0.740(4) / 0.260(4)	
	O6A / O6B	0.778(4) / 0.222(4)	
kollektive Verfeinerung	A / B	0.748(4) / 0.252(4)	0.481(4) / 0.519(4)

Tabelle 6.2: Verfeinerte Besetzungsfaktoren der Strukturmodelle für $\text{MoO}_3 \cdot \text{Bipy}_{0.5}$ in $P2_1/c$ und $Pbca$ bei individueller und kollektiver Verfeinerung.

Raumgruppe $P2_1/c$ in zwei Gruppen A und B einteilen, deren Besetzungsfaktoren sich untereinander nur marginal unterscheiden. Die Gruppenzuordnung wurde in Tab. 6.2 und Abb. 6.3 zur Übersichtlichkeit bereits mit aufgenommen. Aus dieser Unterscheidung der Besetzungsfaktoren lassen sich zwei globale Strukturen A und B ableiten, die sich offensichtlich gegenseitig ausschließen. Eine kollektive Verfeinerung der Besetzung von Struktur A und B (Besetzungsfaktoren innerhalb einer Gruppe werden gleich gesetzt), liefert ein Verhältnis von etwa 3 : 1 für die statistische Häufigkeit, mit der Struktur A bzw. B auftritt (Tab. 6.2). Auch in der Raumgruppe $Pbca$ ist eine entsprechende Einteilung in Struktur A und B möglich. Hier treten nur zwei unabhängige verbrückende Sauerstoff-Positionen auf; ihre Besetzungsfaktoren liegen alle um den Wert 0.5, so dass eine Zuordnung zu einer gemeinsamen Struktur nicht auf der Hand liegt (Tab. 6.2). Eine vollständige Verfeinerung mit kollektiver Besetzung liefert für die finalen Strukturmodelle in $P2_1/c$ bzw. $Pbca$ Qualitätskriterien sehr ähnlicher Güte (s. Tab. 6.3).

	$P2_1/c$ (monoklin)	$Pbca$ (orthorhomb.)
R_1	0.094	0.098
R_{w2}	0.193	0.203
G	1.31	1.36
Restel.-Dichte [$\text{e}/\text{\AA}^3$]	+4.16 −4.69	+4.99 −5.68

Tabelle 6.3: Kristallographische Gütekriterien des Strukturmodells in $P2_1/c$ bzw. $Pbca$ (vgl. Gln. 2.36a–c, S. 28).

Betrachtet man die Sauerstoff-Positionen der beiden Strukturen in Abb. 6.3a, so fällt auf, dass die Einteilung auch strukturchemisch äußerst plausibel erscheint. Die Winkel, die die äquatorialen Sauerstoffe mit dem Molybdän einnehmen, sind relativ ausgeglichen. Größere Raumwinkel nehmen die kürzer gebundenen Sauerstoff-Atome ein, wie im VSEPR-Modell vorhergesagt. In anderen denkbaren Kombinationen der Sauerstoffbesetzung würden hier immer sehr große und zugleich sehr kleine Winkel entstehen, für die es nach der später folgenden Strukturdiskussion (Kap. 6.2 u. 6.3) keine ersichtliche Ursache gibt. Zudem finden sich in beiden Strukturen geometrisch äquivalente MoO_6 -Oktaeder. Diese bilden mit ihren Liganden sehr ähnliche Winkel und Bindungslängen aus (s. Tab. 6.4 und Anh. A.2).

Wenn in beiden Strukturen die gleichen geometrischen Verhältnisse vorliegen, haben sie dies mit einem Zwilling gemeinsam, bei dem die Strukturen über eine Zwillingsmatrix ineinander überführt werden können. Es ist daher durchaus denkbar, dass hier eine

Struktur A		Struktur B	
O1A–Mo1–O2A	79.6(3)	O2B–Mo1–O1B ^a	77.9(7)
O2A–Mo1–O1A ^a	82.1(3)	O1B–Mo1–O2B	82.8(8)
O1A ^a –Mo1–O4A	101.1(3)	O1B ^a –Mo1–O4B	103.4(8)
O4A–Mo1–O1A	91.1(3)	O4B–Mo1–O1B	89.4(8)
O4A ^b –Mo2–O6A ^c	77.3(3)	O4B ^b –Mo2–O6B ^c	73.8(7)
O6A–Mo2–O4A ^b	83.4(3)	O6B–Mo2–O4B ^b	91.1(9)
O6A ^c –Mo2–O2A	95.2(3)	O6B ^c –Mo2–O2B	93.7(8)
O2A–Mo2–O6A	98.2(3)	O2B–Mo2–O6B	95.5(9)

Tabelle 6.4: Vergleich der Bindungswinkel um die Atome Mo1 und Mo2 in den beiden Fehlordnungsstrukturen der Raumgruppe $P2_1/c$.

Art Verzwillingung vorliegt, die durch das Fehlordnungsmodell modelliert wurde.

Im Vergleich zur Struktur in $P2_1/c$ zeigen sich bei $Pbca$ ziemlich unterschiedliche und teilweise sehr extreme Winkel $\angle(\text{OA}/\text{OB}–\text{Mo}–\text{OA}/\text{OB})$ zwischen $78.1(4)^\circ$ und $111.5(4)^\circ$ (vgl. Abb. 6.3b). Auch durch andere denkbare Kombinationen der fehlgeordneten Positionen lässt sich dies nicht vermeiden. Diese Unzulänglichkeit des $Pbca$ -Modells kann konsistent mit dem $P2_1/c$ -Modell erklärt werden, wenn dessen Korrektheit angenommen wird: Im direkten Vergleich der atomaren Anordnung in den Schichten (Abb. 6.3) ist erkennbar, dass sowohl das $P2_1/c$ -Modell als auch das $Pbca$ -Modell annähernd dieselbe Gesamtstruktur beschreiben.⁴ Der Unterschied besteht lediglich in der Besetzung der einzelnen Atompositionen. Die beiden Strukturen A und B, die das Fehlordnungsmodell in $P2_1/c$ beschreibt, können in $Pbca$ nicht wiedergegeben werden. Aufgrund der höheren Symmetrie (Multiplizität $M(Pbca) = 8$; $M(P2_1/c) = 4$) sind Atompositionen äquivalent, die in $P2_1/c$ zu *unterschiedlichen* Strukturen A bzw. B gehören. Dass die „echten“ Besetzungsfaktoren $\frac{1}{4}$ und $\frac{3}{4}$ in der „falschen“ Raumgruppe $Pbca$ auf den Mittelwert $\frac{1}{2}$ verfeinert werden, ist damit nur eine logische Konsequenz.

Aufgrund dieser Überlegungen, die ein vollständig konsistentes Bild abgeben, und den vorausgegangenen statistischen Analysen kann mit großer Sicherheit davon ausgegangen werden, dass $\text{MoO}_3 \cdot \text{Bipy}_{0.5}$ in der Raumgruppe $P2_1/c$ vorliegt. Dementsprechend wurde das finale Strukturmodell von $\text{MoO}_3 \cdot \text{Bipy}_{0.5}$ in $P2_1/c$ verfeinert.

Das vorliegende System liefert ein schönes Beispiel dafür, dass kristallographische Merkmale oft nicht allein aufgrund formaler Kriterien erkannt werden können, sondern umsichtiges Vorgehen verlangen. Würde man hier die Fehlordnung außer Acht

⁴ Offensichtlich liegt bei der Struktur eine hohe Pseudosymmetrie vor. Diese äußert sich bereits darin, dass die Verfeinerung ohne merkliche Einschränkungen in unterschiedlichen Raumgruppen möglich ist.

lassen, so würde sich ohne weitere Auffälligkeiten ein Strukturmodell ergeben, das die gemittelten Sauerstoff-Positionen beschreibt. Eine Strukturdiskussion würde dann auf völlig falschen Bindungslängen und v. a. Bindungswinkeln beruhen. Bei HAGRMAN *et al.* (2000) wird eine Fehlordnung des Systems nicht erwähnt, das dort abgeleitete Strukturmodell sollte deshalb mit Vorbehalt bewertet werden.

6.2 Strukturvergleich mit verwandten d^0 -Metalloxid-Schichtsystemen

Die Schichtstruktur von $\text{MoO}_3 \cdot \text{Bipy}_{0.5}$ ist eng verwandt zu den Strukturen einiger anderer Schichtsysteme, die in dieser Arbeit untersucht wurden. Anhand eines direkten Vergleichs der Strukturen lassen sich Gemeinsamkeiten sowie spezifische Merkmale der einzelnen Systeme herausarbeiten. Diese können Einblicke in fundamentale Prinzipien der Bildung von Festkörperstrukturen geben. Als Referenzsysteme zu $\text{MoO}_3 \cdot \text{Bipy}_{0.5}$ wurden Poly-MTO, keramisches MTO, Tungstit (isotyp zu $\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) und die γ -Phase des Wolframtrioxids (isotyp zu $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$) ausgewählt.

Die schichtartige Struktur dieser Stoffe setzt sich aus einem Oxidnetzwerk zusammen, bei dem die zentralen Metallatome ($M = \text{Mo}, \text{Re}, \text{W}$) in oktaedrischer Geometrie von Sauerstoffen koordiniert sind. Die äquatorial angeordneten Sauerstoffatome verbrücken dabei je zwei Metallzentren, so dass eine zweidimensionale Eckenverknüpfung der Oktaeder entsteht. In axialer Richtung werden die Schichten zur einen Seite hin durch eine Oxo-Gruppe terminiert. Die gegenüberliegende Koordinationstelle kann durch organische (in $\text{MoO}_3 \cdot \text{Bipy}_{0.5}$, Poly-MTO u. keramischem MTO) oder anorganische Liganden (in Tungstit u. $\gamma\text{-WO}_3$) abgesättigt werden (im Folgenden Ligand L). In diesem Zusammenhang nimmt WO_3 eine Sonderstellung ein: Es scheint bereits über eine dreidimensionale Vernetzung zu verfügen; wie hier gezeigt werden wird, dominiert jedoch auch hier ein schichtartiger Aufbau. Außerdem besitzen alle Systeme einen vergleichbaren elektronischen Zustand, bei dem das zentrale Übergangsmetall-Atom formal in der Elektronenkonfiguration d^0 auftritt.

Die Geometrieparameter der einzelnen Schichtsysteme werden in Form der folgenden Grafiken und Tabellen veranschaulicht. Ferner wurden Ladungskonzentrationen um das zentrale Metallatom analysiert, die über das LAPLACE-Feld der Elektronendichte aus *single-point*-DFT-Rechnungen⁵ bestimmt wurden. Diese Rechnungen wurden von PRESNITZ (2007) im Rahmen seiner Diplomarbeit durchgeführt. Hierfür wurde das Programmpaket CRYSTAL (SAUNDERS *et al.*, 2003; DOVESI *et al.*, 2006) eingesetzt und mit weiteren, teilweise proprietären, Analyseprogrammen (HERZ und PRESNITZ, 2007; KATAN *et al.*, 2003; MAYR *et al.*, 2007) kombiniert. Die verwendeten Funktionale und Basissätze sind bei den Abb. 6.4 – 6.8 vermerkt.

⁵ Hier wird die elektronische Struktur für eine feste Geometrie bestimmt; eine Geometrieoptimierung erfolgt nicht.

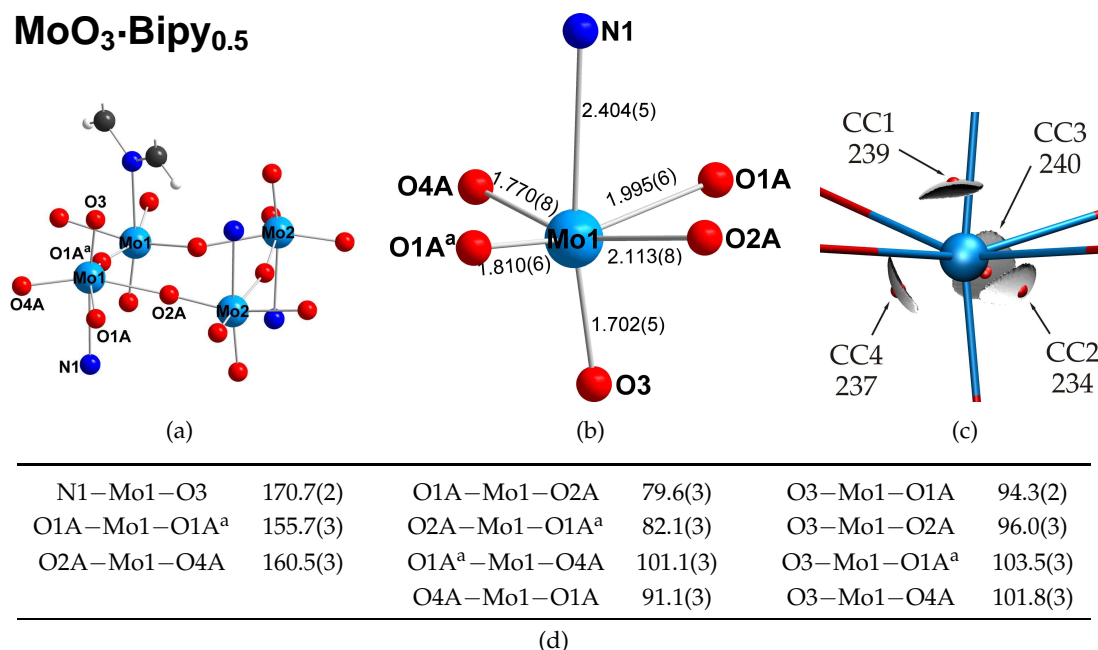
MoO₃·Bipy_{0.5}

Abbildung 6.4: Struktur (a), Koordinationsgeometrie (b) und Ladungskonzentrationen (c) um das Zentralatom in MoO₃·Bipy_{0.5}, sowie ausgewählte Bindungswinkel [°] (d). (Teilbild c: Niveaufläche des LAPLACE-Felds bei $L(\vec{r}) = 229$, Werte in $e/\text{\AA}^5$, Niveau der DFT-Rechnung: B3LYP/CRENBL(3-21G), CRYSTAL03, SAUNDERS *et al.*, 2003.) (Symmetrieezeugtes Atom: ^a $(\bar{x}, y + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2})$.)

MoO₃·(4,4'-Bipyridin)_{0.5}

Für die Strukturdiskussion von MoO₃·Bipy_{0.5} wird nur die Strukturvariante A betrachtet, die mit größter Häufigkeit auftritt. Da sich Bindungsabstände und -winkel an den beiden unabhängigen Molybdän-Atomen nur marginal unterscheiden, wird in den Abbildungen 6.4a–c exemplarisch die Koordination an Mo1 untersucht (s. a. Tab. 6.4). Basierend auf den Strukturdaten aus dem Röntgenexperiment wurde eine DFT-Rechnung zur Ermittlung von Ladungskonzentrationen durchgeführt (vgl. Abb. 6.4c). (Die strukturellen Merkmale sowie die gefundenen Ladungskonzentrationen werden im folgenden Abschnitt 6.3 in einem Vergleich aller Strukturen diskutiert.)

Polymeres Methyltrioxorhenium

Ein Strukturmodell von Poly-MTO konnte erstmals experimentell aus einem Pulverdiffraktogramm ermittelt werden. Die Ableitung des Modells wurde ausführlich in Kap. 5.2 erläutert. Die Abbildungen 5.11 (S. 118) zeigen eine Vernetzung der Metalla-

tome über Sauerstoffe, die typisch für die hier untersuchten Schichtsysteme ist. Senkrecht zum Oxid-Netzwerk ist die Struktur wie bei keramischem MTO durch Methyl- und Oxo-Gruppen abgeschlossen. Allerdings zeigt sich hier auch ein großer Unterschied zu den anderen Schichtsystemen. Während bei jenen die Oxo- und L-Liganden benachbarter Metallzentren jeweils zu unterschiedlichen Seiten ausgerichtet sind, sind in Poly-MTO die Oxo- und Methyl-Gruppen jeweils zu einer Seite hin geordnet. Dieser wesentliche strukturelle Unterschied zu keramischem MTO kann auf die strukturgebende Wirkung des Wassers zurückgeführt werden. Die Polymerisation aus wässriger Lösung bedingt eine Trennung der hydrophilen ($=\text{O}$) und hydrophoben funktionellen Gruppen ($-\text{CH}_3$). Dagegen kann die alternierende Anordnung in keramischem MTO (Abb. 6.6a) als die energetisch günstigere angesehen werden, wenn keine strukturellen Präferenzen von außen vorgegeben sind wie bei der Polymerisation aus der Schmelze. Diese Anordnung wird einheitlich auch von den übrigen Schichtstrukturen angenommen.

Wie in Kap. 5.2 deutlich geworden ist, stößt das derzeitige Strukturmodell von Poly-MTO noch an gewisse Grenzen. Da eine stabile Verfeinerung aufgrund der Beschränkungen des Experiments äußerst schwierig ist, sollte das gefundene Strukturmodell vielmehr als eine „gemittelte“ Struktur betrachtet werden.⁶ Dadurch ist insbesondere eine detaillierte Diskussion der Bindungswinkel kritisch. Die Bindungslängen $d(\text{Re}-\text{O}) = 1.881(1) \text{ \AA}$ innerhalb der Oxidschicht liegen im Bereich der entsprechenden Bindungslängen der anderen Schichtsysteme. Bei der Verfeinerung alternativer Modelle wurde ein Hinweis auf eine Fehlordnung gefunden: Wie Abb. (S. 118) zeigt, erlaubt der Datensatz eine gegenseitige Verdrehung der $\text{ReO}_5(\text{CH}_3)$ -Oktaeder um die axiale

⁶ Beispielsweise steht fest, dass eine periodische Anordnung der CH_3 -Gruppe nicht mit der verwendeten tetragonalen Raumgruppe $P4/nmm$ vereinbar ist. Solche Diskrepanzen werden jedoch dadurch verdeckt, dass nur Rhenium die Streubeiträge dominiert: Wie Abb. 5.14 (S. 123) verdeutlicht, sind präzise Koordinaten der leichten Elemente nur schwer abzuleiten.

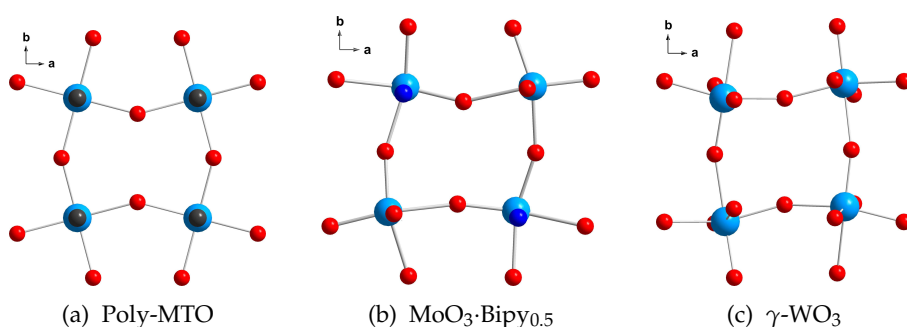


Abbildung 6.5: Typische Oktaeder-Verkipfung der Schichtsysteme Poly-MTO (a), $\text{MoO}_3 \cdot \text{Bipy}_{0.5}$ (b) und $\gamma\text{-WO}_3$ (c).

Keramisches MTO

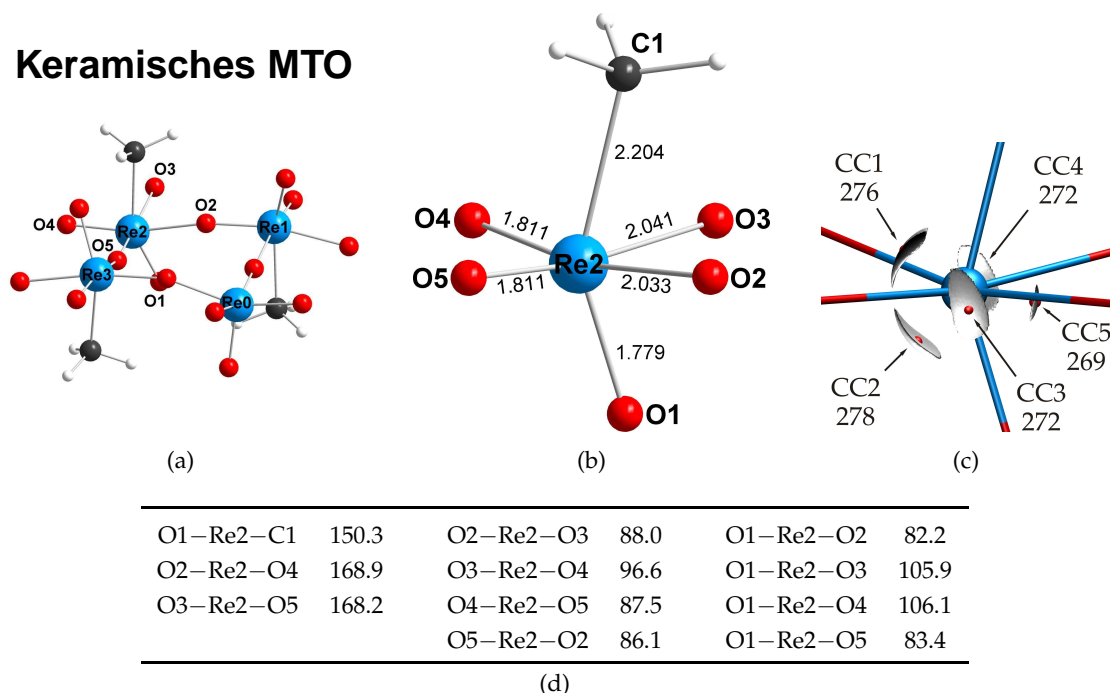


Abbildung 6.6: Struktur (a), Koordinationsgeometrie (b) und Ladungskonzentrationen (c) um das Zentralatom in keramischem MTO, sowie ausgewählte Bindungswinkel [°] (d). (Teilbild c: Niveaufläche des LAPLACE-Felds bei $L(\vec{r}) = 265$, Werte in $e/\text{\AA}^5$.) (Niveau der DFT-Rechnung: PBEPBE/CRENBL(3-21G), CRYSTAL03, SAUNDERS *et al.*, 2003.)

Richtung. Dieses Strukturmotiv erscheint äußerst plausibel, da es in deutlicher Form auch in $\text{MoO}_3 \cdot \text{Bipy}_{0.5}$ und $\gamma\text{-WO}_3$ auftritt (s. Abb. 6.5).

Keramisches Methyltrioxorhenium

Die Struktur dieses Materials mit außergewöhnlichen physikalischen Eigenschaften (vgl. Kap. 5.3.3) ist leider nicht weniger schwer zugänglich wie die von Poly-MTO. Dennoch konnte mit Hilfe von DFT-Rechnungen (EICKERLING, 2006), die sich auf charakteristische Pulverdiffraktogramme stützen (Kap. 5.3.1), ein sehr realistisches Strukturmodell entworfen werden.

Hier wurde in einer zweidimensional periodischen Anordnung mit vier unabhängigen Rhenium-Einheiten gerechnet und eine Unterstöchiometrie an Methyl-Gruppen berücksichtigt ($\text{ReO}_3(\text{CH}_3)_{0.75}$), wie sie durch chemische Analysen bei keramischem MTO nachgewiesen wurde. Ausgehend von einem symmetrischen Startmodell, das sich aus unverzerrten Oktaedern zusammensetzt, deformiert sich die Struktur, so

dass die Symmetrie verloren geht. Dennoch zeigen alle drei (methylierten) Rhenium-Oktaeder dasselbe Verzerrungsmuster. Dieses charakteristische Muster soll an Re_2 verdeutlicht werden: Die gegenüberstehenden Liganden $=\text{O}$ und $-\text{CH}_3$ sind gegeneinander verkippt, so dass der Winkel $\angle(\text{O1}=\text{Re}-\text{C}) = 150.33^\circ$ deutlich von 180° abweicht. Die Bindungslängen $d(\text{Re}=\text{O1}) = 1.779 \text{ \AA}$ und $d(\text{Re}-\text{C}) = 2.204 \text{ \AA}$ sind beide im Vergleich zum Monomer MTO ($d(\text{Re}=\text{O}) = 1.702(1) \text{ \AA}$ und $d(\text{Re}-\text{C}) = 2.063(2) \text{ \AA}$ (HERRMANN *et al.*, 1995)) verlängert, so dass davon auszugehen ist, dass eine Schwächung der Bindungen stattgefunden hat. Die Bindungen zu den Sauerstoffen in der Vernetzungsebene, die ursprünglich äquivalent waren, haben sich ebenso verzerrt: Jeweils zwei sind verkürzt (1.811 \AA) und zwei elongiert ($2.041/2.033 \text{ \AA}$). Die Bindungen spiegeln insgesamt ein Bindungslängenmuster vom Typ 1+2+2+1 wider, da die Bindungen in Gruppen von je einer *sehr kurzen*, zwei *mittleren kurzen*, zwei *mittleren langen* und einer *sehr langen* Bindung auftreten. Die Werte der Bindungswinkel in der äquatorialen Ebene um Re (Abb. 6.6d) zeigen, dass die kürzeren Bindungen zu O1 und O3 einen größeren Raumwinkel einnehmen als die längeren zu O2 und O5. Entsprechend liegen die Sauerstoffe O1 und O3 auf der zu den verkippten Liganden O1 und C abgewandten Seite (Abb. 6.4b).

Die Bindungsabstände der koordinierenden Atome um Re stimmen mit der idealisierten LEWIS-Formel der Oktaeder überein (vgl. Abb. 5.20f, S. 136), nach der die äquatorialen Sauerstoffe sowie der Kohlenstoff über eine kovalente Einfachbindung, der terminierende Sauerstoff über eine kovalente Doppelbindung an das Metallzentrum gebunden sind. Damit liegt formal ein Re(VII) -Zentrum mit der elektronischen Konfiguration d^0 vor. Rhenium entstammt der Periode 7B, während die Metallatome Molybdän und Wolfram der übrigen Schichtsysteme der Periode 6B angehören. Da in $\text{MoO}_3 \cdot \text{Bipy}_{0.5}$, Tungstit und $\gamma\text{-WO}_3$ der Ligand L jedoch keine kovalente Bindung zum Metallzentrum eingeht, sondern nur eine Donorfunktion besitzt, liegt das Metall hier nur in der Oxidationsstufe VI vor. Damit weisen auch diese Schichtsysteme eine formale Elektronenkonfiguration von d^0 auf.⁷

Tungstit $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

In enger Verwandtschaft zur $\text{MoO}_3 \cdot \text{Bipy}_{0.5}$ -Struktur besitzt auch $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ das bekannte Oxidnetzwerk eckenverknüpfter Oktaeder. Der Bipyridin-Ligand, der die Schichten miteinander verknüpft, ist hier durch ein Wassermolekül ersetzt. Dieses verbindet die Schichten durch starke Donation zum Wolframzentrum und durch Wasserstoffbrücken zur Oxo-Gruppe der benachbarten Schicht. Da Wolfram in derselben Periode wie Molybdän vorkommt (6B), liegen beide in der formalen Konfiguration d^0 vor.

⁷ Als Donor-Ligand tritt bei $\text{MoO}_3 \cdot \text{Bipy}_{0.5}$ das 4,4'-Bipyridin, bei Tungstit ein Wassermolekül auf; auch in $\gamma\text{-WO}_3$ liegt Wolfram nach der Summenformel in der Oxidationsstufe VI vor, eine eindeutige LEWIS-Schreibweise ist hier jedoch schwierig (s. folgenden Text).

Tungstit

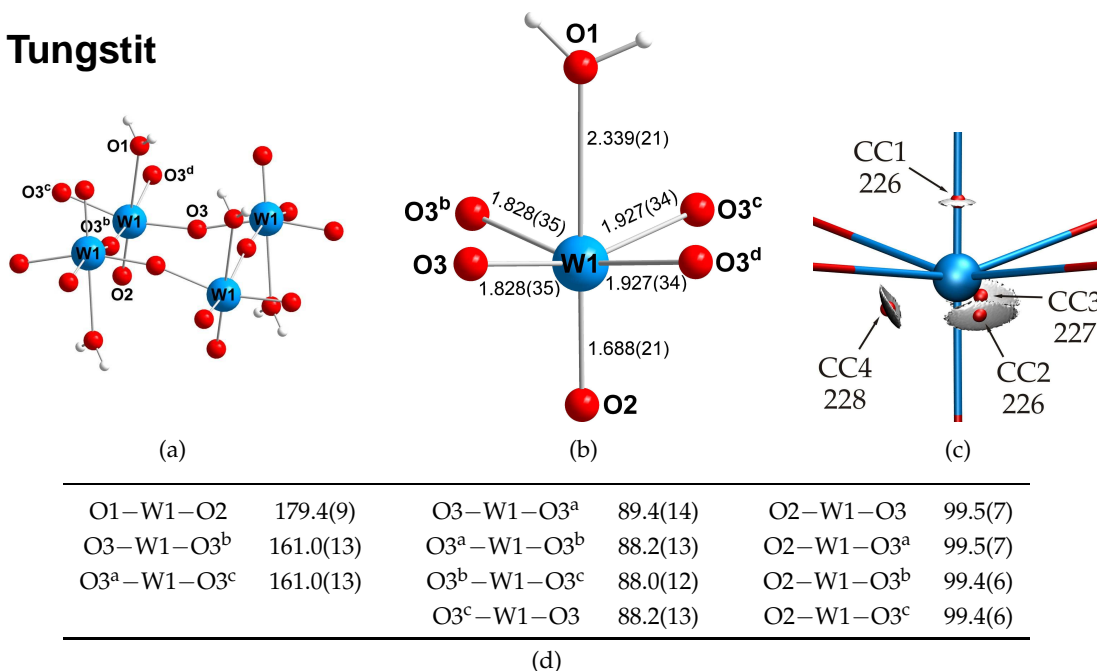


Abbildung 6.7: Struktur (a), Koordinationsgeometrie (b) und Ladungskonzentrationen (c) um das Zentralatom in Tungstit $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, sowie ausgewählte Bindungswinkel [°] (d). (Teilbild c: Niveaufläche des LAPLACE-Felds bei $L(\vec{r}) = 224$, Werte in $\text{e}/\text{\AA}^5$, Niveau der DFT-Rechnung: B3LYP/CRENBL(3-21G), CRYSTAL03, SAUNDERS *et al.*, 2003.) (Symmetrierzeugte Atome: ^b $(\bar{x} + \frac{1}{2}, y, z)$, ^c $(x - \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, z - \frac{1}{2})$, ^d $(\bar{x} + 1, \bar{y} + \frac{1}{2}, z - \frac{1}{2})$.)

Wolframtrioxid $\gamma\text{-WO}_3$

Wolframtrioxid tritt je nach Umgebungsbedingungen in verschiedenen strukturellen Phasen auf. So sind zwischen 200 K und 1200 K sieben verschiedene Phasen bekannt, die mit sinkender Temperaturen immer stärkere Verzerrungen der perowskitartigen WO_6 -Oktaeder hervorrufen. Dieses System wird zusammen mit dem dotierten System $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$, das zu WO_3 isotype Phasen bildet, in Kapitel 7.5 eingehend diskutiert (s. Abb. 7.31, S. 246f). Als geeignetes Referenzsystem für die folgende Diskussion wurde die γ -Phase ausgewählt, die bei Raumtemperatur sowohl bei WO_3 als auch bei $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ vorliegt. Die Strukturdaten wurden $\gamma\text{-Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ entnommen, das hier erstmals kristallographisch untersucht wurde. Die verschiedenen publizierten Strukturinformationen des isotypen Systems $\gamma\text{-WO}_3$ weisen leider eine mangelhafte Qualität auf (s. Kap. 7.3.2 mit Abb. 7.22, S. 219). Die in der Struktur gefundenen Verzerrungen der Oktaeder äußern sich u. a. in der Alternierung von kurzen Bindungen $d(\text{W}-\text{O}) = 1.8 \text{ \AA}$ und langen Bindungen $d(\text{W}-\text{O}) = 2.2 \text{ \AA}$ entlang einer Vernetzungs-

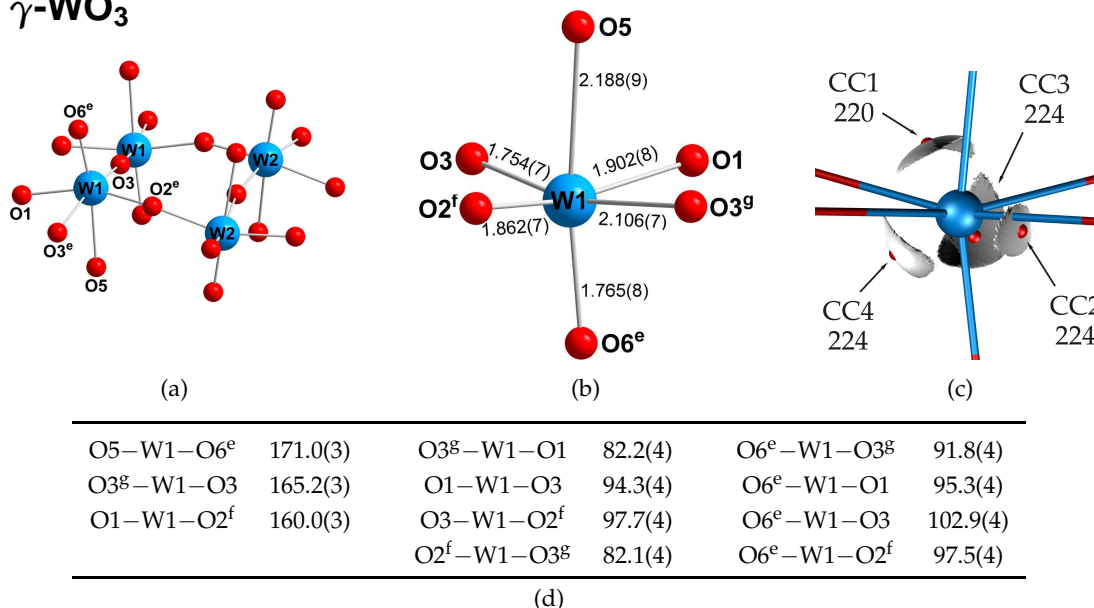
$\gamma\text{-WO}_3$ 

Abbildung 6.8: Struktur (a), Koordinationsgeometrie (b) und Ladungskonzentrationen (c) um das Zentralatom der γ -Phase von WO_3 , sowie ausgewählte Bindungswinkel [°] (d). (Teilbild c: Niveaufläche des LAPLACE-Felds bei $L(\vec{r}) = 219$, Werte in $\text{e}/\text{\AA}^5$, Niveau der DFT-Rechnung: B3LYP/CRENBL(3-21G), CRYSTAL06, DOVESI *et al.*, 2006.) (Symmetrieerzeugte Atome: ^e $(\bar{x} + \frac{1}{2}, y - \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{3}{2})$, ^f $(\bar{x} + \frac{3}{2}, y - \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2})$, ^g $(\bar{x} + \frac{1}{2}, y - \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2})$.)

richtung (–O6–W1–O5–). Bereits die Bindungslängen rechtfertigen die Zuordnung der Struktur zu einer LEWIS-Grenzformel, die diese Bindungen als Doppelbindung und reine Donorbindung charakterisiert. Dadurch zerfällt die Struktur in Schichten, die durch Donorbindungen zusammengehalten werden. Diese Betrachtungsweise reiht $\gamma\text{-Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ bzw. $\gamma\text{-WO}_3$ in die Reihe der übrigen Schichtsysteme ein. Zugleich wird sich hier exemplarisch zeigen, wie weit ein Transfer der strukturellen Charakteristika der zweidimensionalen Schichtsysteme auf dreidimensionale Oxide möglich ist.

Dieser strukturelle Vergleich schichtartiger Übergangsmetalloxid-Hybridmaterialien wird von PRESNITZ (2007) fortgeführt. Dort werden die Molybdänoxid-Systeme, keramisches MTO, sowie die Phasen des WO_3 auf Grundlage detaillierter DFT-Rechnungen untersucht.

6.3 Strukturelle Merkmale von d^0 -Metalloxid-Schichtsystemen

Hier sind Strukturen im Sinne der oben definierten Systeme gemeint, die über eine oktaedrische Koordination des Metallzentrums verfügen, wobei die Oktaeder über Ecken verknüpft sind. In axialer Richtung werden die Metalloxid-Schichten durch einen Oxo-Liganden abgeschlossen, dem unterschiedliche organische oder anorganische Liganden gegenüberstehen. Die mittlere Bindungslänge dieser Oxo-Funktion von 1.722(40) Å gibt einen eindeutigen Hinweis auf den Doppelbindungscharakter dieser Bindung.⁸ Die deutlich längeren Metall-Sauerstoff-Bindungen in der äquatorialen Ebene mit einem Mittelwert von 1.91(11) Å deuten dagegen auf Einfachbindungen hin. Im Verhältnis zu diesen Bindungen innerhalb des Oxid-Netzwerks sind die Bindungen zum Liganden L mit durchschnittlich 2.30(12) Å nochmals vergrößert. Die Abbildungen 6.4b ($\text{MoO}_3 \cdot \text{Bipy}_{0.5}$), 6.6b (keramisches MTO), 6.7b (Tungstit) und 6.8b ($\gamma\text{-WO}_3$) führen die konkreten Bindungslängen im Einzelnen auf. Die formale Oxidationsstufe variiert in diesen Systemen zwischen VI ($\text{MoO}_3 \cdot \text{Bipy}_{0.5}$, Tungstit, $\gamma\text{-WO}_3$) und VII (Poly-MTO, keramisches MTO). Da das Metallzentrum der einzelnen Systeme solche Elemente bilden, deren Elektronenzahl die erforderliche Oxidationsstufe gerade kompensiert (Mo, W: Periode 6B; Re: Periode 7B), liegen die Systeme einheitlich in der formalen Konfiguration d^0 vor.

Bindungslängen (axial)

Zunächst fällt auf, dass sich in axialer Richtung (senkrecht zur Vernetzung) am Metall-Zentrum jeweils die kürzeste ($\bar{d} = 1.74(4)$ Å) und die längste Bindung ($\bar{d} = 2.26(10)$ Å) gegenüberstehen (vgl. Tab. 6.5).⁹ Die Bindungen zu den vier verbrückenden Sauerstoffatomen in der äquatorialen Ebene nehmen dagegen bei allen Strukturen mittlere Längen an ($\bar{d} = 1.92(12)$ Å). Bereits diese Beobachtung lässt eine Beschreibung der oktaedrischen Koordination durch ein 2+2+2 Bindungslängenmuster zweifelhaft erscheinen, wie es bei HAGRMAN *et al.* (2000) für $\text{MoO}_3 \cdot \text{Bipy}_{0.5}$ eingeführt wurde. Die auffällig lange Bindung zum Liganden L (4,4'-Bipyridin, H_2O , $-\text{CH}_3$) zusammen mit der ausgezeichnet kurzen Oxo-Bindung legen vielmehr eine charakteristische 1+4+1 Koordinationsgeometrie nahe.

Natürlich werden für chemisch unterschiedliche Liganden L auch unterschiedliche Bindungslängen erwartet; dennoch zeigen alle untersuchten Schichtsysteme die gleiche Ligandenanordnung, bei der sich kürzeste und längste Bindung gegenüber stehen

⁸ Die angegebenen Werte sind Mittelwerte über die verschiedenen Strukturen inkl. Standardabweichung. Sie sollen als Orientierungshilfe dienen.

⁹ Die einzige Ausnahme bildet die Koordination des W1-Atoms in $\gamma\text{-WO}_3$. Dort liegt der längsten nicht die kürzeste Bindung gegenüber, da zwei sehr kurze Bindungen ausgebildet sind. Diese Erscheinung wird im Rahmen der „äquatorialen Bindungen“ genauer beleuchtet.

Zentralatom (System)	Bindungslängen [Å]			
	axial lang	axial kurz	äquat. lang	äquat. kurz
Mo1 (MoO ₃ ·Bipy _{0.5})	2.404	1.702	2.113 1.995	1.770 1.810
Mo2 (MoO ₃ ·Bipy _{0.5})	2.399	1.703	2.139 1.980	1.745 1.828
Re2 (keram. MTO)	2.204	1.779	2.041 2.033	1.811 1.811
Re1 (keram. MTO)	2.196	1.766	2.079 2.024	1.863 1.801
Re3 (keram. MTO)	2.192	1.769	2.080 2.024	1.860 1.798
W (Tungstit)	2.339	1.688	1.927 1.927	1.828 1.828
W1 (γ-WO ₃)	2.188	1.765	2.106 1.902	1.754 1.862
W2 (γ-WO ₃)	2.171	1.737	2.085 1.929	1.772 1.886
Mittelwerte	2.26(10)	1.74(4)	2.02(7)	1.81(4)
			1.92(12)	

Tabelle 6.5: Bindungslängen der vorgestellten Strukturen im Vergleich.

(vgl. Tab. 6.5). In dieser Betrachtung spielt WO_3 eine Sonderrolle: Im Gegensatz zu den anderen Systemen sind hier alle Liganden *äquivalent*. Das zentrale Wolfram-Atom wird von sechs Sauerstoffatomen koordiniert. In der kubischen Hochdruck-Phase, die experimentell bei $T = 973 \text{ K}$ und $p = 0.66 \text{ GPa}$ nachgewiesen werden konnte, ist auch keine $\text{W}-\text{O}$ Bindung gegenüber den anderen ausgezeichnet – alle Bindungsabstände betragen $d = 1.8912(3) \text{ \AA}$ ($a = 3.7823(4) \text{ \AA}$, CRICHTON *et al.*, 2003). Dennoch bilden sich schon beim Übergang zur tetragonalen Phase (nächstniedrigere Phase im Symmetriestammbaum von WO_3 , s. Kap. 7.5) entlang der tetragonalen Achse \vec{c} alternierende Bindungslängen von $1.708(6) \text{ \AA}$ und $2.217(6) \text{ \AA}$ aus.

Damit ist intrinsisch eine Ausbildung von Schichten in \vec{a}, \vec{b} -Richtung verbunden. Da die kubische Phase nur unter extremen Bedingungen stabilisiert wird,¹⁰ kann man umgekehrt davon ausgehen, dass die Schichtstruktur eine besonders stabile strukturelle Variante darstellt. Dies ist wohl auch der Grund dafür, dass experimentell so viele Beispielsysteme dieser Strukturklasse gefunden werden konnten.

Bindungslängen (äquatorial)

Auch in äquatorialer Richtung treten alternierende Bindungslängen auf: Eine Gruppe von zwei kürzeren $\text{M}-\text{O}$ Bindungen steht jeweils einer längeren gegenüber (vgl. Tab. 6.5). Aufgrund dieser genaueren Differenzierung kann das Bindungslängenmuster 1+4+1 auf 1+2+2+1 erweitert werden. Die Differenz zwischen den alternierenden Bindungslängen in der äquatorialen Ebene ist geringer als in axialer Richtung. Sie unterscheidet sich außerdem in den ausgewählten Systemen: Die Differenz der Bindungslängen variiert zwischen etwa 0.35 \AA ($\text{MoO}_3 \cdot \text{Bipy}_{0.5}$, $\gamma\text{-WO}_3$) und 0.10 \AA (Tungstit).

Wie bereits mehrfach betont wurde, liegt jeder kurzen Bindung immer eine lange gegenüber. Bei Schichtsystemen, die Unterschiede in den beiden äquatorialen Vernetzungsrichtungen aufweisen, lässt sich dieses Korrespondenzprinzip auf den Grad der Längenverzerrung übertragen: In $\text{MoO}_3 \cdot \text{Bipy}_{0.5}$ (Abb. 6.4b) und $\gamma\text{-WO}_3$ (Abb. 6.8b) treten je zwei unterschiedliche kurze und lange äquatoriale Bindungen auf. Die kürzeste äquatoriale Bindung ist dabei immer der längsten gegenüber angeordnet.

Wolframtrioxid kann nach diesen Überlegungen auch als dreidimensionale Erweiterung dieses Prinzips der Bindungslängen-Alternanz aufgefasst werden. Betrachtet man die Verteilung der $\text{W}-\text{O}$ Bindungslängen, so erkennt man, dass die Längenunterschiede in \vec{c} -Richtung (axiale Richtung) nicht viel größer sind als in Richtung \vec{b} (1. äquatoriale Richtung). Bei $\gamma\text{-WO}_3$ tritt nur in Richtung \vec{a} (2. äquatoriale Richtung) eine Vernetzung mit weitgehend ausgeglichenen Bindungslängen auf (vgl. Tab. 6.5).

¹⁰ In der Literatur finden sich immer wieder Äußerungen, dass kubisches WO_3 durch spezielle Syntheserouten unter Normalbedingungen erzeugt werden könne (BALAZSI *et al.*, 2001; BEGIN-COLIN *et al.*, 1995). Eine dieser Routen wurde im Rahmen der $\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Synthese untersucht. Hier konnte gezeigt werden, dass bei der Strukturanalyse eine schwach kristalline, gemittelte Struktur beobachtet wird, die nur vermeintlich eine kubische Symmetrie besitzt (s. Kap. 7.1 u. HELBIG *et al.*, 2005).

Bindungswinkel

Auch die Bindungswinkel zeigen in den Systemen eine Abweichung von der idealen Oktaedergeometrie. Zwischen den Liganden in axialer Richtung wird ein Winkel $\angle(\text{O}=\text{M}-\text{L})$ aufgespannt, der kleiner als 180° ist. Bei $\text{MoO}_3\cdot\text{Bipy}_{0.5}$ und $\gamma\text{-WO}_3$ beträgt der Winkel etwa 171°; am stärksten ist die Verkippung bei keramischem MTO mit ca. 150°.

Ladungskonzentrationen

Diese verzerrte Geometrie widerspricht dem klassischen VSEPR-Modell. Da die Oktaeder in der äquatorialen Ebene lauter gleiche Liganden (–O) aufweisen, sollten die Liganden in axialer Richtung auf einer gemeinsamen Achse liegen, die zugleich eine vierzählige Symmetrieachse für die Koordination darstellt.¹¹ MCGRADY *et al.* (2005) konnten bereits zeigen, dass dieses einfache Konzept bei Übergangsmetallen oft versagt. Entsprechende Systeme werden auch *Non-VSEPR*-Strukturen genannt. Zur Klärung der Abweichung vom VSEPR-Modell muss zu einem *erweiterten VSEPR-Modell* übergegangen werden, bei dem nicht nur die Elektronenpaare, sondern auch *Ladungskonzentrationen* in der Valenzschale des Zentralatoms als raumfüllende Elemente berücksichtigt werden. Derartige Ladungskonzentrationen treten insbesondere bei Übergangsmetallen auf, in gegenüberliegender Position zu stark kovalenten Bindungen (s. a. EICKERLING, 2006). Wie eingangs erläutert (Kap. 2.4.2) erscheinen Ladungskonzentrationen als Maxima im LAPLACE-Feld der Elektronendichte. Für eine weiterführende Strukturanalyse wurden daher Ladungsdichte und LAPLACE-Feld der jeweils ausgewählten Strukturfragmente über DFT-Rechnungen ermittelt (CRYSTAL06, DOVESI *et al.*, 2006). In den Teilabbildungen 6.4c, 6.6c, 6.7c und 6.8c ist das LAPLACE-Feld in Form einer dreidimensionalen Niveauläche dargestellt, Ladungskonzentrationen (*charge concentrations*, CCs) sind durch rote Punkte gekennzeichnet.

Wegen der starken kovalenten Doppelbindung $\text{M}=\text{O}$ kommt es in den untersuchten Systemen gegenüber der Oxo-Gruppe zu einer starken Ladungskonzentration (CC1). Dieser Ladungskonzentration weicht der Ligand L aus, der in unmittelbarer Nähe von CC1 an das Metallzentrum angreift. So kommt es zu einer Reduzierung des Bindungswinkels $\angle(\text{O}=\text{M}-\text{L}) < 180^\circ$. Am kleinsten ist dieser Winkel mit 150° bei keramischem MTO. Hier geht auch der Ligand $\text{L} = -\text{CH}_3$ eine stark kovalente Bindung mit Rhenium ein, so dass auch diesem Liganden gegenüber eine Ladungskonzentration CC2 zu finden ist (Abb. 6.6c). Dieser Ladungskonzentration muss wiederum der $=\text{O}$ -Ligand ausweichen. Diese beiden Effekte sind in kooperativer Weise für den kleinen Winkel $\angle(\text{O}=\text{Re}-\text{CH}_3)$ verantwortlich. Gleichzeitig wird durch diesen sterischen Konflikt zwischen Ladungskonzentration und kovalenter Bindung auch eine Schwächung der

¹¹ Für sterisch komplexere Liganden wie 4,4'-Bipyridin oder $-\text{CH}_3$ sollte diese Geometrie zumindest noch annähernd erfüllt sein.

Bindung verursacht. Diese äußert sich in einer Verlängerung der Bindung. So werden in keramischem MTO deutlich längere Re–C-Bindungen gefunden ($d(\text{Re}–\text{C}) = 2.204 \text{ \AA}$) als im Monomer MTO ($d(\text{Re}–\text{C}) = 2.063(2) \text{ \AA}$, HERRMANN *et al.*, 1995), bei dem sich Bindungen und Ladungskonzentrationen aufgrund einer tetragonalen Geometrie in optimaler Weise ausweichen können (vgl. Abb. 5.20a, S. 136). Bei den anderen diskutierten Systemen wirkt der Ligand L nur als schwach gebundener Donor. Von diesen Liganden werden keine Ladungskonzentrationen erzeugt. Auch der Einfluss der Ladungskonzentration CC1 auf diese schwache Bindung ist reduziert. Somit ist die Verkipfung $\angle(\text{O}=\text{M}–\text{L}) < 180^\circ$ dort weniger stark ausgeprägt.

Auch das beobachtete Bindungslängenmuster in der äquatorialen Ebene steht in engem Zusammenhang mit dem Phänomen der induzierten Ladungskonzentrationen, die bevorzugt bei starken kovalenten Bindungen auftreten. Wie bereits diskutiert, ist die Alternanz der Bindungslängen in den betrachteten Systemen unterschiedlich stark zu beobachten. Ist die Differenz zwischen sich gegenüber liegenden Bindungsabständen groß, so nähert sich die Struktur dem Grenzfall abwechselnder Doppel- und Donor-Bindungen an ($=\text{O}\cdots\text{M}=\text{O}\cdots\text{M}=\text{O}$). Die stärkere Bindung (im Grenzfall $\text{M}=\text{O}$) erzeugt jeweils eine Ladungskonzentration, der die gegenüberliegende Bindung ausweicht, analog zum diskutierten Fall in axialer Richtung ($\text{O}=\text{M}–\text{L}$). Demnach sind in der äquatorialen Ebene die angularen Verzerrungen mit der Alternanz der Bindungslängen korreliert.

Dieser Trend kann am deutlichsten anhand der Systeme aufgezeigt werden, die eine extremale Ausprägung der beiden Verzerrungsmotive aufweisen: In Tungstit tritt die gleichmäßigste Verteilung sowohl der Bindungslängen als auch der Bindungswinkel innerhalb der Vernetzungsebene auf. Dagegen besitzt das System $\text{MoO}_3\cdot\text{Bipy}_{0.5}$ nicht nur die am stärksten unterschiedlichen Bindungsabstände, sondern auch die am stärksten verzerrten Bindungswinkel.

Die starken Verzerrungseffekte, die bei $\text{MoO}_3\cdot\text{Bipy}_{0.5}$ beobachtet werden, lassen sich zu den in der Rechnung gefundenen Ladungskonzentrationen (Abb. 6.4c) in Beziehung bringen. Neben der Ladungskonzentration CC1, die durch die starke Oxo-Bindung induziert wird, treten auch Konzentrationen gegenüber den verkürzten Sauerstoffbindungen Mo1–O1A^a und Mo1–O4A auf (CC2 bzw. CC3). Die anderen beiden Sauerstoffbindungen Mo1–O1A und Mo1–O2A weichen diesen Ladungskonzentrationen räumlich aus; sie nehmen daher einen relativ spitzen Winkel von 79.6° ein. Außerdem werden die beiden Bindungen deutlich geschwächt, das heißt verlängert. Aufgrund der schwächeren Bindung und der engen gegenseitigen Lage von O1A und O2A führen diese kovalenten Bindungen nur zu *einer* gemeinsamen Ladungskonzentration zwischen den Atomen O1A^a und O4A.

7 Substituierte Wolframtrioxid-Systeme

7.1 $\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$

Ein weiteres oxidisches Schichtsystem, das strukturell mit Poly-MTO, keramischem MTO und den $\text{MoO}_3\cdot\text{Bipy}_{0.5}$ -Systemen verwandt ist, stellt das Mineral Tungstit dar ($\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, SZYMAŃSKI und ROBERTS, 1984). Wie die zuvor behandelten Schichtsysteme liegt das Metall in oktaedrischer Geometrie vor. Die äquatorial koordinierenden Sauerstoffe vernetzen die Schicht, in apikaler Richtung wird die Struktur von einer Oxo-Gruppe und einem Wasser-Liganden als Donor abgeschlossen (vgl. Abb. 7.2b). Zur Modifizierung der physikalischen Eigenschaften dieses paramagnetischen, gelben Isolators (vgl. Abb. 7.1a) wurde auch hier eine teilweise Reduktion des Systems angestrebt. Bereits 1966 wurde die Synthese von Rhenium/Wolfram-Mischoxid-Systemen unter hohem Druck und hoher Temperatur veröffentlicht (SLEIGHT und GILLSON, 1966). In Anlehnung an diese dreidimensionalen Systeme, die auch in dieser Arbeit behandelt werden (s. Kap. 7.3), wurde eine partielle Substitution von Wolfram durch Rhenium in der Tungstit-Struktur untersucht. Solche Mischphasensysteme bilden zugleich auch Vorstufen für eine Synthese von $\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3$ unter milderen Bedingungen und in größerem Umfang als es über das Hochdruck-Verfahren (s. Kap. 4.3, $p = 65 \text{ kbar}$, $T = 1200 \text{ °C}$) möglich ist.

Für die Umsetzung wurden *chimie-douce*-Verfahren gewählt. In der Literatur wurden

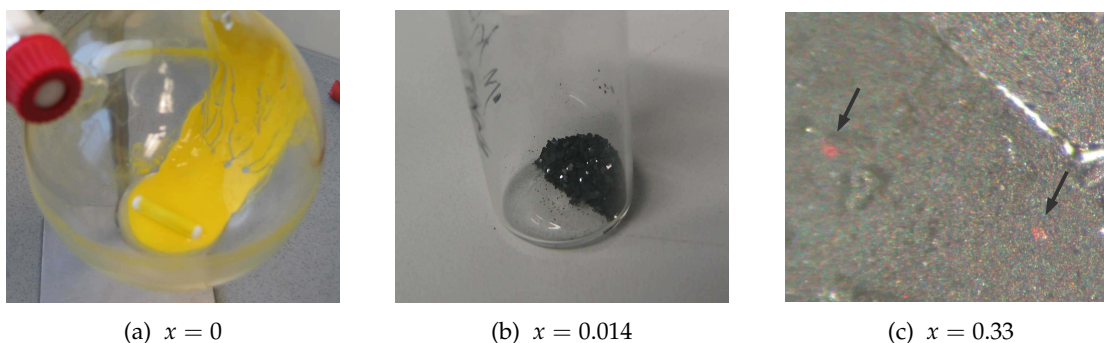


Abbildung 7.1: Fotografische Aufnahmen von $\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ Phasen unterschiedlicher Rhenium-Konzentration x . Für hohe nominelle Rhenium-Gehalte wird Phasenseparation beobachtet (rote ReO_3 Ausscheidungen in $\text{Re}_{0.33}\text{W}_{0.67}\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ durch Pfeile markiert).

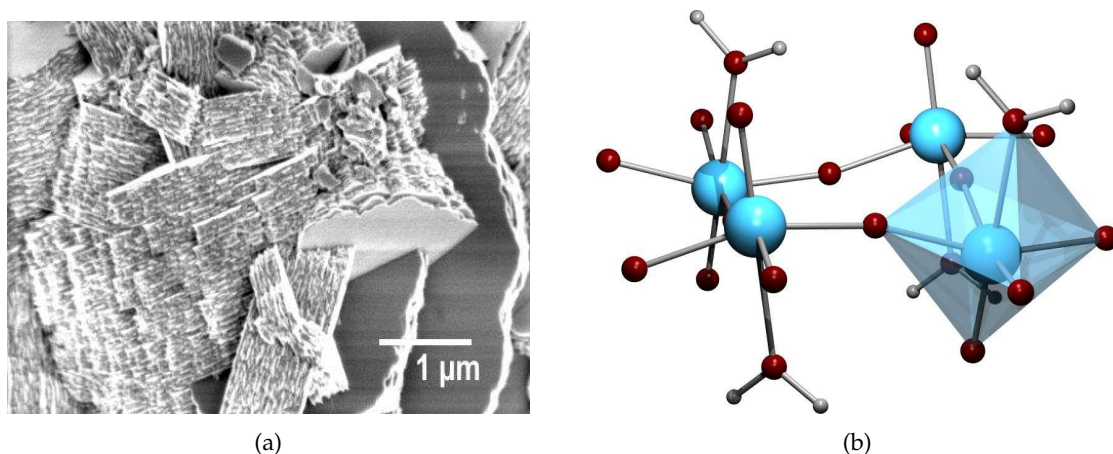


Abbildung 7.2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von $\text{Re}_{0.014}\text{W}_{0.986}\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (a), die eine typische Morphologie eines Schichtsystems aufweist, und Strukturmodell des Schichtsystems (b) basierend auf dem isotypen Tungstit.

bereits Erfolge dieser Methoden bei der Synthese von speziellen WO_3 -Mischphasen und metastabilen WO_3 -Phasen verzeichnet. (DUPONT *et al.*, 1996; FIGLARZ, 1988; SEGUIN *et al.*, 1993). Die für die Rhenium-Substitution speziell angepasste *chimie-douce*-Synthese wurde bereits in Kap. 4.1 vorgestellt.

Die Zusammensetzung und Homogenität der $\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Proben mit $0 \leq x \leq 0.75$ wurde durch ICP, REM-EDX, Röntgendiffraktion, sowie durch Mikroanalyse untersucht. Mittels ICP-Analytik war eine genaue Bestimmung des Rhenium-Anteils möglich. Bis zu einem Rhenium-Gehalt von 12 % zeigen die Proben bei der REM-EDX-Untersuchung eine gute Homogenität, für größere x tendieren die Systeme zur Phasenseparation (Abb. 7.1c, s. a. Diskussion der Röntgendiffraktogramme, S. 188). Über Mikroanalyse wird in den Proben kein Kohlenstoff mehr gefunden (Nachweisgrenze 0.1 %). Schon bei der Probe mit geringstem Rhenium-Gehalt $x = 0.014$ schlägt die Farbe von sattem Gelb für reines $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in dunkles Grau um (vgl. Abb. 7.1a mit b). Der deutliche Farbwechsel ist bereits ein erster Hinweis für den erfolgreichen Einbau von Rhenium an den Wolfram-Positionen: Durch die Ersetzung von W(VI) durch Re(VI) im Metallzentrum, das durch vier Sauerstoff-Einfachbindungen und eine -Doppelbindung koordiniert wird, wechselt der elektronische Zustand formal von d^0 nach d^1 . Eine dunkle Färbung ist eine häufige Beobachtung bei reduzierten Systemen. In den homogen dunkel gefärbten Pulvern von $\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ finden sich ab Konzentrationen von 15 % zusätzlich rot glänzende Bereiche, die dem charakteristischen Erscheinungsbild von metallischem ReO_3 entsprechen. Die hier einsetzende Phasenseparation führt zur Ausbildung von reinem ReO_3 als Rhenium-reiche Grenzphase.

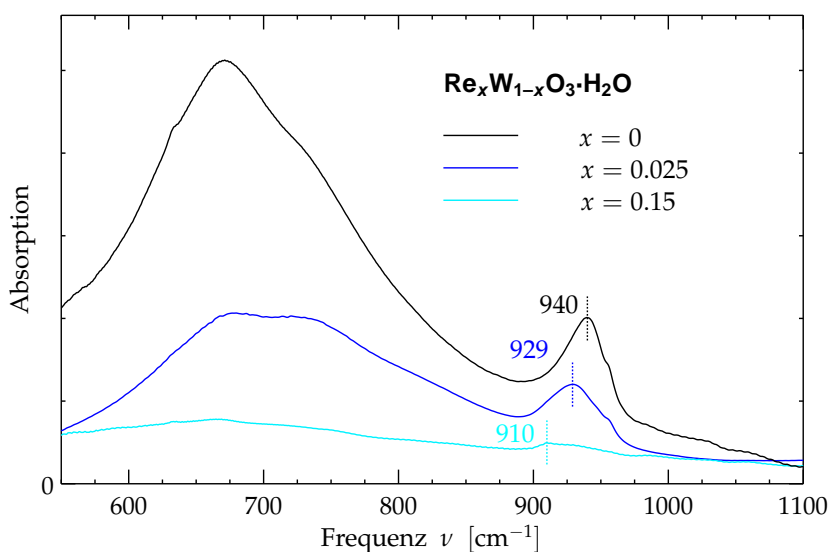


Abbildung 7.3: IR-Spektren verschiedener $\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ -Phasen ($x = 0, 0.025, 0.15$). Die Absorptionsbande bei 940 cm^{-1} verschiebt sich signifikant zu kleineren Wellenzahlen mit zunehmendem Rhenium-Gehalt. Die Proben wurden als KBr-Pressling präpariert.

IR-Spektroskopie

Infrarotspektren von $\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ zeigen charakteristische Eigenschaften für solche niederdimensionalen Systeme. Neben breiten Phononenbanden treten hier Absorptionsbanden auf, die auf funktionelle Gruppen zurückzuführen sind und sich durch eine geringe Linienbreite auszeichnen. Diese gehören zu isolierten Schwingungsmoden bestimmter Fragmente wie sie aus der molekularen Spektroskopie bekannt sind. Im Festkörper sind dagegen beliebig viele vernetzte Atome an den kooperativen Schwingungen des Kristalls beteiligt (sog. *Phononen*). Beim Übergang von isolierten zu kooperativen Schwingungen kommt es zu starker Dispersion. Die Absorptionsbanden von Phononen sind daher meist deutlich breiter.

In Abbildung 7.3 sind IR-Spektren von $\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ mit $x = 0.025$ und 0.15 zusammen mit dem Spektrum von $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ als Referenz dargestellt. Die Spektren werden von zwei Banden dominiert – einer schmalen bei etwa 940 cm^{-1} und einer breiten um 750 cm^{-1} . Nach dem Strukturmodell werden im oberen Frequenzbereich nur Sauerstoff-Streckschwingungen erwartet: Wegen der drastisch kleineren Masse im Vergleich zum Metall ($16 : 184/186$) werden hier überwiegend die Sauerstoff-Atome ausgelenkt. (Die reduzierte Masse entspricht annähernd der Sauerstoff-Masse, Gl. 7.1.) Schwingungen des schwach gebundenen Wassermoleküls und O-Biegeschwingungen besitzen deutlich kleinere Kraftkonstanten und damit kleinere Anregungsfrequenzen

(vgl. Gl. 7.1).

Die Absorption bei 940 cm^{-1} in $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ kann einer $\text{W}=\text{O}$ Streckschwingung zugeordnet werden (GOTIĆ *et al.*, 2000; DANIEL *et al.*, 1987). Ihre Frequenz ist mit den $\nu(\text{Re}=\text{O})$ Schwingungen in keramischem und polymerem MTO vergleichbar (s. Tab. 5.6, S. 134). Diese Bande verschiebt sich mit zunehmendem Rhenium-Gehalt zu niedrigerer Frequenz. Für die Frequenz harmonischer Schwingungen, die hier annähernd vorliegen, gilt:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad (7.1)$$

mit der Kraftkonstanten k und der reduzierten Masse μ . Nach dieser Gleichung ist die Frequenzverschiebung mit einer Reduzierung der Kraftkonstanten k verbunden. Diese Schwächung der Oxo-Bindung erfolgt durch die schrittweise Ersetzung von $\text{W}(d^0)$ - durch geringer LEWIS-saure $\text{Re}(d^1)$ -Zentren. Eine Rhenium-Dotierung von nur 2.5 % erniedrigt beispielsweise die Schwingungsfrequenz um 11 cm^{-1} aus. Die breiten IR-Banden um 750 cm^{-1} gehören zu $\text{W/Re}-\text{O}-\text{W/Re}$ Streckschwingungen, die klaren Phononencharakter aufweisen. Aufgrund der schwächeren Bindung liegen diese bei tieferen Frequenzen.¹

Thermogravimetrische Analyse

Die elektronischen Veränderungen, die durch die Rhenium-Substitution in den Mischphasen ausgelöst werden, zeigen sich auch bei der thermogravimetrischen Analyse (TGA). Durch Erwärmen kann das Kristallwasser, das die Schichten über Wasserstoffbrücken miteinander verknüpft, ausgeheizt werden und die Schichtstruktur geht durch dreidimensionale Vernetzung in die WO_3 Struktur über. Der Masseverlust verschiedener Proben während der Dehydration mit einer Temperaturrampe von 25°C auf 230°C innerhalb 45 min ist in Abb. 7.4 wiedergegeben. Der gleiche Gesamtverlust von 7 % der Masse, den alle Phasen mit einem Rhenium-Gehalt bis 15 % gemeinsam haben, korrespondiert mit einem Wassermolekül pro Formeleinheit. Dies bestätigt die Reinheit dieser Proben unter Annahme des gezeigten Strukturmodells. Im Mittel ergibt sich für die verschiedenen Proben ($0 \leq x \leq 0.15$) ein Wassergehalt von $w = 1.009$. Würde man nun etwa annehmen, dass Wassermoleküle *nicht* an die eingebauten Rhenium-Zentren koordinieren, so sollte die Abweichung des Wassergehalts von der idealen Stöchiometrie ($1 - w$) mindestens so groß wie der Rhenium-Gehalt x sein. Dies ist jedoch für keine der betrachteten Proben der Fall. Das heißt, durch die Substitution $\text{W} \rightarrow \text{Re}$ bis 15 % wird die Struktur der Systeme mit der interkalierten Wasserschicht offenbar nicht

¹ Unterschiede im Absolutwert der Absorption von IR-Banden lassen sich nicht einfach argumentativ interpretieren. Sie hängen zusätzlich stark von der Präparation des einzelnen Presslings ab.

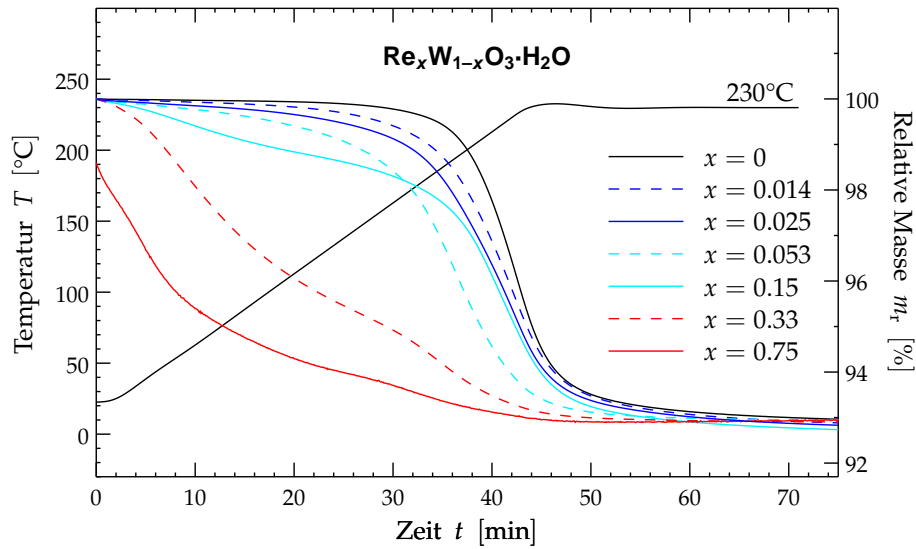


Abbildung 7.4: Thermogravimetrische Analyse des Wasserverlusts ausgewählter Phasen (rechte Skala). Das verwendete Temperaturprofil ist mit eingezeichnet (linke Skala). Die Pfeile markieren maximale Verlustraten.

verändert; der gleiche Wassergehalt der Proben weist auf den isostrukturellen Aufbau der $\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ -Phasen und Tungstit $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ hin.

Die Stabilität des Kristallwassers innerhalb Struktur sinkt allerdings mit dem Rhenium-Gehalt: Während bei $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ein signifikanter Verlust von Wasser (5 % des Gesamtverlusts) erst oberhalb von 180 °C beginnt (vgl. GOTIĆ *et al.*, 2000), verlieren die Mischphasen mit Rhenium-Gehalt $x = 0.025$ bzw. 0.053 schon bei 140 °C bzw. 90 °C Kristallwasser. Die Ersetzung von $\text{W}(d^0)$ -Atomen durch die elektronenreicheren und weniger LEWIS-sauren $\text{Re}(d^1)$ -Atome erleichtert somit die Abspaltung der Wassermoleküle. Die Proben mit einer Rhenium-Konzentration größer 12 % zeigen auch im Dehydrationsverhalten eine Phasenseparation: Sie verlieren Wasser in zwei klar unterscheidbaren Stufen bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Wendepunkte der TGA-Kurve, die maximalen Verlustraten an Wasser widerspiegeln, sind in Abb. 7.4 durch Pfeile gekennzeichnet. Die Mischphase mit formal 75 % Rhenium-Anteil zeigt schließlich nur noch einen Massenverlust von 6.5 %. Offensichtlich wirkt sich hier bereits der ReO_3 -Anteil aus, der sich im Phasengemisch bei Proben mit hoher Rhenium-Konzentration findet. Da $\text{ReO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ als Rhenium-reiche Grenzstruktur nicht stabil existiert und ReO_3 kein Kristallwasser enthält, ist der Wassergehalt bei solchen Proben reduziert (bereits bei Raumtemperatur). In der Grafik wurde die TGA-Kurve für $x = 0.75$ deshalb auf gleiche Endmasse reskaliert. Damit ergibt sich für die Probe ein anfänglicher Wassergehalt von nur 0.79.

Magnetische Messungen und ESR

An allen $\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Proben wurden ferner magnetische Messungen durchgeführt. Abbildung 7.5 gibt die inverse magnetische Suszeptibilität $\chi^{-1}(T) = B/M$ repräsentativ für die Probe $x = 0.025$ wieder. Unterhalb 100 K wird $\chi(T)$ sehr schön durch ein CURIE-WEISS-Gesetz beschrieben:

$$\chi(T) = \frac{C}{T - \theta} + \chi_0, \quad (7.2)$$

mit einem geringen Beitrag itineranter Elektronen $\chi_0 \approx 0.03 \text{ m emu/mol}$ und $\theta \approx 0$. Die restlichen Elektronen scheinen als lokalisierte d^1 -Momente an den Rhenium-Atomen zu verbleiben. Die verschwindende CURIE-WEISS-Temperatur θ zeigt an, dass keine Korrelation zwischen diesen d^1 -Zuständen existiert. Aus der CURIE-Konstanten C lässt sich daraus ein effektives paramagnetisches Moment von $\mu_{\text{eff}} = 0.06 \mu_B$ pro Metall-Zentrum ableiten. Dieses effektive magnetische Moment wird erreicht, wenn 0.1 % der Metall-Plätze ein d^1 -Moment mit $\mu_{\text{eff}} = 1.73 \mu_B$ tragen. Das entspricht einem Anteil von 4 % der Rhenium-Plätze (bei $x = 0.025$).

Abbildung 7.5 zeigt die Magnetisierung der Probe $M(B)$ bei $T = 2 \text{ K}$. Die angefitzte BRILLOUIN-Funktion berücksichtigt d^1 -Zustände mit gequenschtem Bahndrehimpuls ($L = 0$). Die Sättigungsmagnetisierung M_{sat} ist proportional zur Anzahl der ausgerichteten lokalisierten Spins. Der geringe erreichte Sättigungswert von $M_{\text{sat}} \approx 10^{-3} \mu_B/\text{FE}$ (FE: Formeleinheit) entspricht einem Anteil von 0.1 % d^1 -Momenten auf den Metallplätzen. (Ein einzelnes d^1 -Moment liefert einen Beitrag zu M_{sat} von genau $1 \mu_B/\text{FE}$.) Damit stimmen die Ergebnisse der Magnetisierung mit den Resultaten der Suszeptibilität überein.

Wie aufgrund des geringen itineranten Beitrags χ_0 zur Suszeptibilität zu erwarten ist, ist der spezifische Widerstand ρ der $\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Proben mit circa $10 \Omega\text{cm}$ sehr hoch.² Er zeigt ein isolierendes Temperaturverhalten, $d\rho/dT < 0$.

ESR Spektren, aufgenommen mit einer Anregungsfrequenz von 9.35 GHz bei 4 K, bestätigen die Anwesenheit lokalisierter d^1 -Momente an den Rhenium-Atomen. Bei $g = 2$ wird ein Signal beobachtet, das eine Hyperfein-Kopplung (sechs Linien) zu den Rhenium-Kernen zeigt ($I = \frac{5}{2}$ für ^{185}Re und ^{187}Re). Die mittlere Kopplungskonstante entspricht einem Feld von 620 Oe bzw. einer Frequenz von 0.058 cm^{-1} (vgl. Abb. 7.6). (GIBSON *et al.*, 1976)

Pulverdiffraktion

Schließlich konnte in Röntgen-Pulverdiffraktogrammen ein deutliches Indiz auf eine Veränderung des $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Gitters bei Rhenium-Substitution gefunden werden. Ein Vergleich der Diffraktogramme der Mischphasen mit dem der orthorhombischen

² Für Widerstandsmessungen wurden die Pulverproben zu Pellets gepresst.

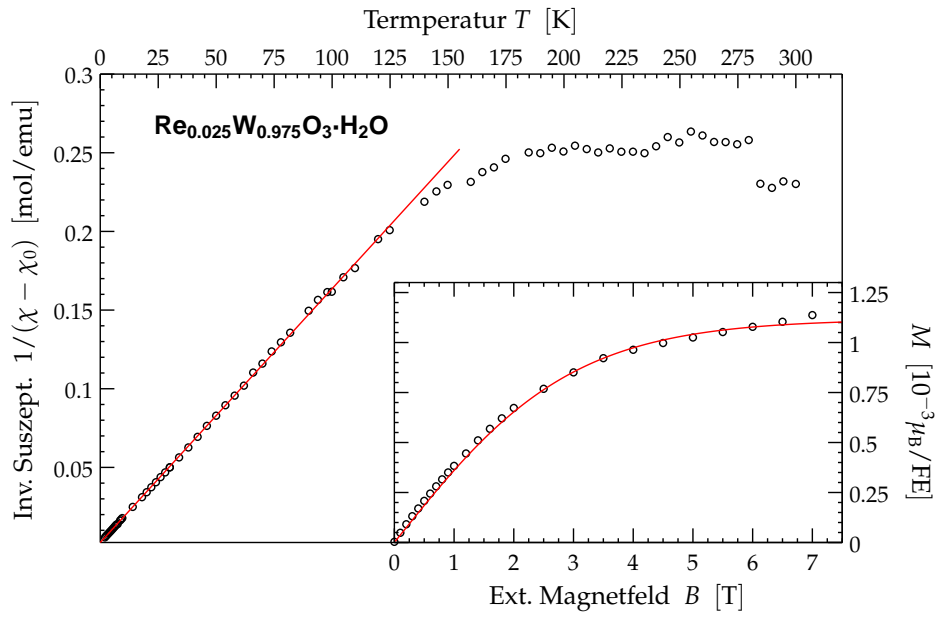


Abbildung 7.5: Die inverse magnetische Suszeptibilität der Probe $\text{Re}_{0.025}\text{W}_{0.975}\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in Abhängigkeit von T , gemessen in einem äußeren Magnetfeld von $B = 1$ T. Dabei wurde ein diamagnetischer Kernbeitrag von $\chi_{\text{dia}} = -68 \mu\text{emu/mol}$ abgezogen. Die Linie stellt eine lineare Regression nach dem CURIE-WEISS-Gesetz dar. Das Teilbild zeigt die Feldabhängigkeit des magnetischen Moments M pro Metall-Formeleinheit (FE) bei 2 K zusammen mit einer gefitteten BRILLOUIN-Funktion (Linie).

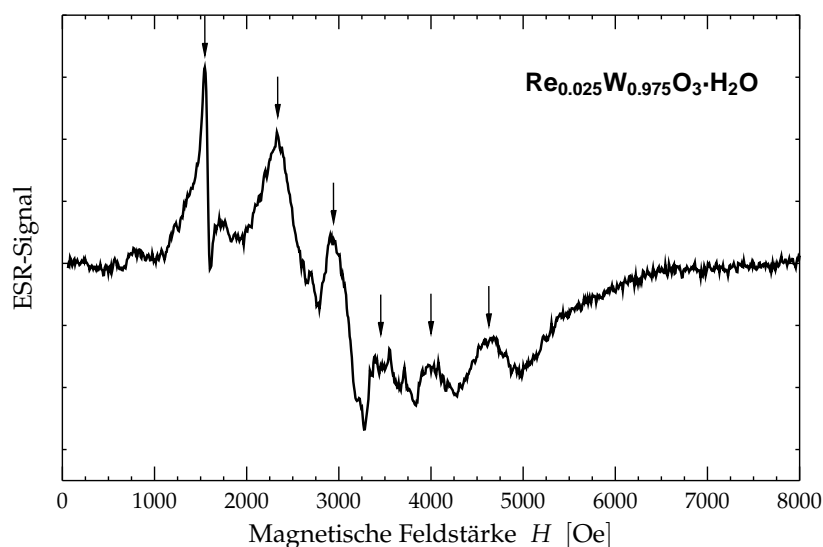


Abbildung 7.6: ESR-Spektrum der $\text{Re}_{0.025}\text{W}_{0.975}\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Phase bei 4 K und einer Anregungsfrequenz von $\nu = 9.35$ GHz. Die sechs Linien weisen auf die Hyperfeinkopplung der lokalisierten Elektronenspins mit $\text{Re}(d^1)$ -Momenten hin.

Tungstit-Struktur in der Raumgruppe $Pmnb$ (Abb. 7.7) zeigt, dass die Strukturen isotyp sind. Beide Strukturen bestätigen die hohe Kristallinität unserer Proben und lassen parasitäre Fremdphasen ausschließen.

Bei genauerer Betrachtung der Beugungsbilder stellt sich heraus, dass einige Reflexe der Rhenium-dotierten Phasen (hier: $x = 0.025$) im Vergleich zur $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Phase ein wenig, aber dennoch signifikant, zu kleineren Beugungswinkeln hin verschoben sind. Abbildung 7.7 gibt hierzu die BRAGG-Reflexe 002 und 022 im vergrößerten Ausschnitt wieder. Betroffen sind von dieser Verschiebung nur Reflexe mit l -Komponente. RIETVELD-Verfeinerungen liefern bei einer Rhenium-Substitution von 2.5 % eine Aufweitung des $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Gitters in c -Richtung um 1.5 pm (von 5.1264(4) Å auf 5.1416(1) Å).

Die Mischphasen mit hohem Rhenium-Gehalt, die zur Phasenseparation tendieren, zeigen im Diffraktogramm drastischere Abweichungen zur Muttersubstanz Tungstit (s. Abb. 7.8). Da die zu $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ isotype Struktur nur eine begrenzte Substitution x an Rhenium-Atomen zulässt, sinkt die Kristallinität bei $x = 0.33$ bereits deutlich. Die Probe mit einem formalen Re-Gehalt von $x = 0.75$ zeigt im Diffraktogramm nur noch die starken Reflexe der $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Struktur (geringe Profilbreite); daneben treten sehr breite Reflexe auf, die das Beugungsbild der ReO_3 Struktur widerspiegeln. Die Probe enthält offensichtlich als separierte Phasen eine kleine Menge $\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($x \lesssim 0.15$) isotyp zu Tungstit und einen größeren Anteil einer Phase, die der ReO_3 -Struktur ähnelt, jedoch keine langreichweitige kristalline Ordnung aufweist.

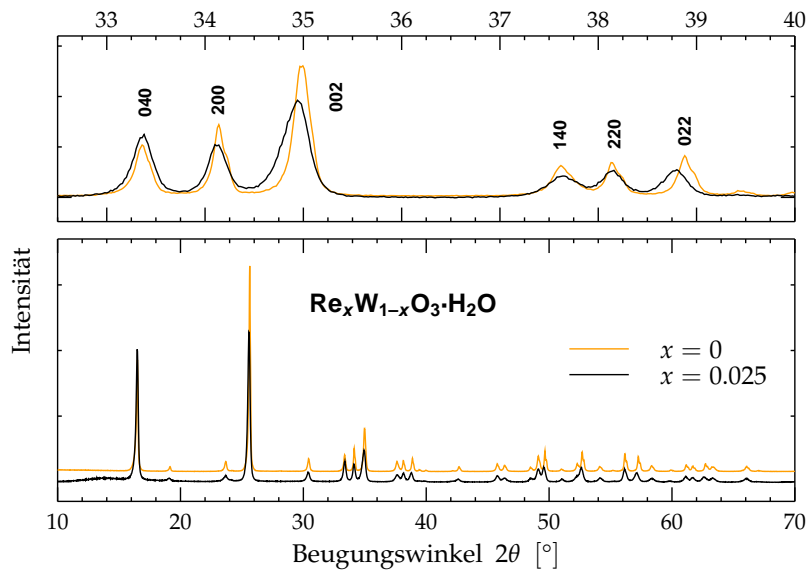


Abbildung 7.7: Diffraktogramme von $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Tungstit) und $\text{Re}_{0.025}\text{W}_{0.975}\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (BRAGG-BRENTANO, $\text{Cu K}\alpha$). Oben ist eine Vergrößerung des Beugungsbereichs zwischen 32° und 40° dargestellt.

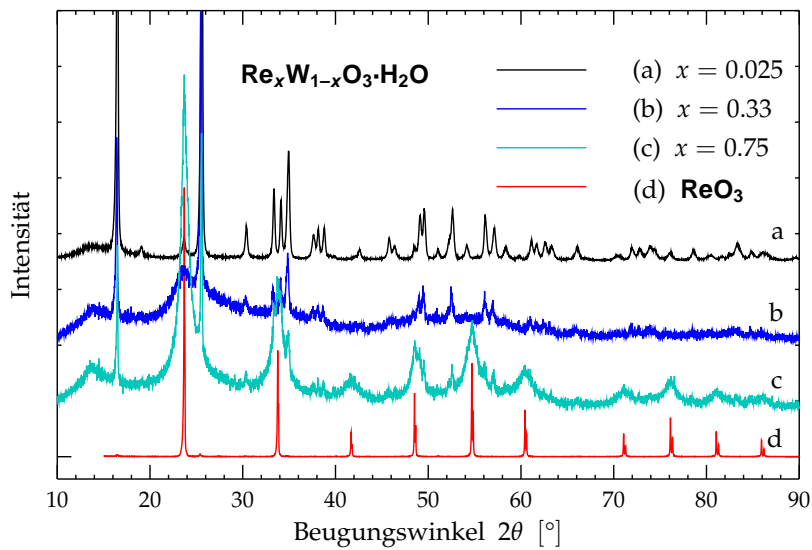


Abbildung 7.8: Diffraktogramme der $\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Phasen mit höherem Re-Gehalt ($x = 0.33$ bzw. 0.75) im Vergleich zu ReO_3 und einer Phase geringer Konzentration ($x = 0.025$) (BRAGG-BRENTANO, $\text{Cu K}\alpha$).

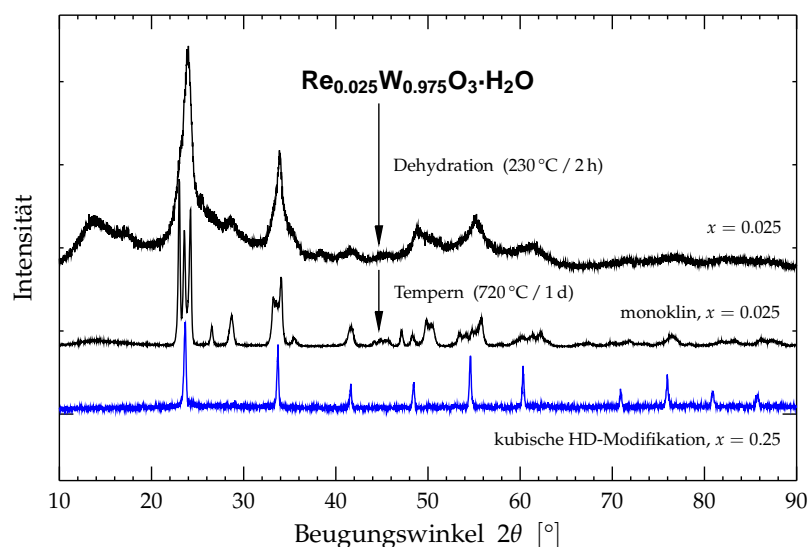


Abbildung 7.9: Röntgenpulverdiffraktogramme von dehydratisiertem $\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($x = 0.025$) (a) und der anschließend getemperten Probe (b), sowie das Beugungsmuster der kubischen Hochdruckmodifikation von $\text{Re}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{O}_3$ (BRAGG-BRENTANO, $\text{Cu K}\alpha$).

Eine Analyse der Diffraktogramme *dehydratisierter* Mischphasen wird jedoch durch den teilweise amorphen Charakter dieser Proben erschwert (vgl. Abb. 7.9). Die resultierenden Diffraktogramme kommen denen sehr nahe, die zuvor schon bei dehydratisierten $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Phasen gefunden wurden und einer neuen *kubischen Phase* von WO_3 zugeschrieben wurden (BALAZSI *et al.*, 2001). Ein direkter Vergleich mit dem kubischen Beugungsbild eines hoch kristallinen $\text{Re}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{O}_3$ Pulvers ($a = 3.7516(2) \text{ \AA}$), das über ein aufwendiges Hochdruck-Hochtemperatur-Verfahren synthetisiert wurde (7.5 GPa, 1100 °C, s. Kap. 4.3), zeigt jedoch große Unterschiede auf. Die neuen $\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3$ Phasen, die durch Dehydration erzeugt werden können, sollten besser einer monoklinen als einer kubischen Einheitszelle zugeordnet werden: Die verbreiterte Form der Reflexe gibt die Intensitätsverhältnisse der monoklinen Phase in Abb. 7.9 wieder. Außerdem sind Überstrukturreflexe an solchen Stellen erkennbar, wo die kubische Phase im Gegensatz zur monoklinen keine Reflexe aufweist (z. B. $2\theta = 29^\circ/45^\circ$). Da die monokline Phase eine Struktur besitzt, die einer kubischen Zelle sehr nahe kommt (vgl. γ -Phase $\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3$, Kap. 7.3), scheinen die ausgeschmierten Reflexe im Mittel eine kubische Reflexanordnung zu zeigen.

Präzise Gitterparameter der neuen monoklinen $\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3$ Phase ($x = 0.025$, $a = 7.3165(4) \text{ \AA}$, $b = 7.5131(4) \text{ \AA}$, $c = 7.6911(5) \text{ \AA}$, $\beta = 90.521(6)^\circ$, $P2_1/n$) konnten über RIETVELD-Analysen der getemperten Proben (720 °C, 1 Tag) erzielt werden (s. Abb. 7.9). Außerdem sind die Ergebnisse vergleichbar mit denen einer Beugungsstudie an einem

$\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ Einkristall ($a = 7.305(3) \text{ \AA}$, $b = 7.534(2) \text{ \AA}$, $c = 7.691(2) \text{ \AA}$, $\beta = 90.88(3)^\circ$, $P2_1/n$).³ Der Kristall wurde über *chemischen Transport* gezüchtet (s. Kap. 4.2). Dies stellt klar heraus, dass die monoklinen $\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3$ Phasen, die über bequeme *chimie-douce*-Methoden hergestellt wurden, und solche, die über klassische keramische Methoden synthetisiert wurden, isotyp sind.

Mit der Untersuchung der $\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ Systeme kann auf dem derzeitigen Stand gezeigt werden, dass der metallorganische *chimie-douce*-Ansatz eine elegante Alternative für die Gewinnung von $\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3$ Phasen gegenüber den aufwendigen klassischen Synthesen darstellt. Ferner konnte durch präzise und vergleichende Röntgenstudien geklärt werden, dass die neuen, auf diesem Weg erzeugten $\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3$ Phasen nicht kubisch, sondern isotyp zu monoklinem $\gamma\text{-WO}_3$ sind. Mit einem entsprechenden Experiment konnte demonstriert werden, dass die Synthese von *kubischen* Phasen der gemischten Wolfram/Rhenium-Trioxide den Hochdruck-Hochtemperatur-Verfahren vorbehalten ist. Das *chimie-douce*-Verfahren eröffnet alternativ zu keramischen Routen einen schnellen und einfachen Zugang zu gemischten Wolfram/Rhenium-Trioxiden. Der große Nutzen dieses Verfahren erschließt sich möglicherweise in Bezug auf elektronisches Design (bspw. elektrochrome und gassensitive Eigenschaften) oder chemisches Verhalten (bspw. Interkalationschemie, Oxidationskatalyse).

³ Die Messung erfolgte bei Raumtemperatur. In Kap. 7.3 wird ein Beugungsexperiment am selben Kristall vorgestellt, das bei 400 K durchgeführt wurde. Die Gitterkonstanten sind dabei etwas größer.

7.2 $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$: Physikalische Eigenschaften

Bisher wurden neuartige Schichtsysteme wie Poly-MTO, keramisches MTO, $\text{Re}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_3 \cdot \text{Bipy}$ und $\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ untersucht. Ein Teil der oktaedrisch koordinierten Metallzentren liegt hier nicht mehr in einer formalen d^0 -Konfiguration vor, da die Systeme partiell reduziert wurden. Die formal zusätzlich in die Systeme eingebrachten Elektronen stehen mit interessanten physikalischen Eigenschaften dieser Systeme in Zusammenhang. Durch Substitution des d^0 -Metallzentrums können nicht nur schichtartige, sondern auch klassische, dreidimensional vernetzte Oxide partiell reduziert werden, beispielsweise Perowskite, die aus eckenverknüpften MO_6 -Oktaedern aufgebaut sind.

Neben den $\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Schichtsystemen wurde das analoge dreidimensionale System $\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3$ untersucht. Wolframbronzene sind bereits für vielfältige elektronische Korrelationseffekte bekannt. So weist das System Na_xWO_3 gründlich untersuchte Metall-Isolator-Übergänge (DÜCKER und VON NIESSEN, 1999) und eine außergewöhnliche Oberflächensupraleitung auf, die bis zu einer kritischen Temperatur von $T_c = 91$ K auftritt (REICH und TSABBA, 1999; LEVI *et al.*, 2000). Mit der Substitution von Wolfram- d^0 -Atomen durch Rhenium- d^1 -Zentren wird hier ein alternatives Konzept der Reduktion verfolgt, bei dem die Zwischengitterplätze frei bleiben. Dieses strukturelle Merkmal eines *Lückenperowskits* haben auch die Endglieder WO_3 und ReO_3 der Mischungsreihe $\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3$ gemeinsam. Während ReO_3 in einer kubischen Struktur der Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ mit hoch symmetrischen ReO_6 -Oktaedern aufgebaut ist, durchläuft WO_3 mindestens sechs strukturelle Phasenübergänge in einem Temperaturbereich von 1170 K bis 230 K, die mit einem schrittweisen Symmetrieabbau verbunden sind (vgl. Kap. 3.3; BOCK und MÜLLER, 2002a). Gegenüber dem gelblich-transparenten Isolator WO_3 (formale d^0 -Konfiguration am W(VI)) zeichnet sich ReO_3 (formale d^1 -Konfiguration am Re(VI)), das pro Rhenium-Atom über ein ungepaartes Elektron verfügt, als sehr guter elektrischer Leiter mit einem rot-metallischen Glanz aus. Die Untersuchungen an den Mischphasen $\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3$ versprechen somit interessante physikalische und strukturelle Eigenschaften.

Für die Synthese der $\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3$ -Systeme wurden unterschiedliche Verfahren entwickelt: eine *Chimie-douce*-Methode (Kap. 4.1), chemischer Transport (Kap. 4.2) und ein Hochdruck-Hochtemperatur-Verfahren (Kap. 4.3). Über den chemischen Transport gelang es, Kristalle von der Größe $1\text{--}2\text{ mm}^3$ mit einem Rhenium/Wolfram-Verhältnis $\approx 2\%$ zu züchten. Wie die pulverförmigen Proben der Schichtsysteme $\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zeigen Einkristalle bereits bei diesen geringen Rhenium-Konzentrationen eine intensive schwarze Färbung und metallischen Glanz (s. Abb. 4.3a, S. 85); sie unterscheiden sich daher drastisch von den transparenten gelben Kristallen der Muttersubstanz WO_3 . Abbildung 4.3d auf Seite 85 zeigt einen $\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3$ -Einkristall mit Rhenium-Gehalt $x \approx 0.02(1)$ (ICP-Analytik an Kristallen derselben Charge). Die Resultate der Untersuchungen an diesem Kristall werden im Folgenden diskutiert.

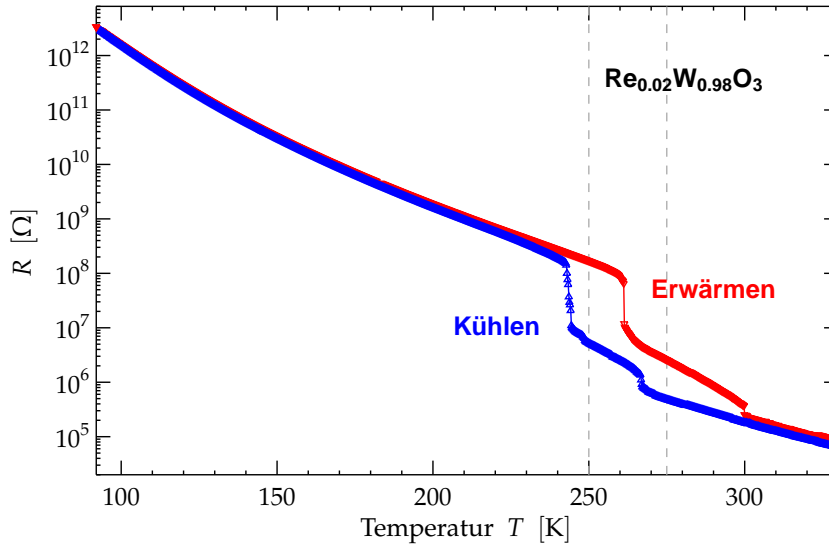


Abbildung 7.10: Widerstand des Einkristalls $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$. Die scharf definierten und reproduzierbaren Stufen zeigen eine hystereartige Verschiebung respektive einer Kristallabkühlung bzw. -erwärmung. (Kühl-/Heizrate etwa 0.5 K/min.; die Markierungen bei 250 K und 275 K dienen dem späteren Vergleich mit Merkmalen der spezifischen Wärme $c_p/T(T)$ in Abb. 7.12.)

Elektrischer Widerstand

Das temperaturabhängige Widerstandsverhalten $R(T)$ des $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ -Kristalls zeigt zwei scharfe Sprünge bei 267 K und 244 K beim Kühlen (Abb. 7.10), wobei beim zweiten Übergang bei 244 K der elektrische Widerstand um etwa eine Dekade ansteigt. Beim Erwärmen wird ein hystereartiges Verhalten beobachtet: Die Stufen im Widerstandsverhalten treten nun erst bei 261 K bzw. 300 K auf. Dieser Hysteresis-Effekt ist mit einer Genauigkeit von ± 1 K reproduzierbar.

Unterhalb von 240 K lässt sich der Widerstandsverlauf mit einem *Hüpfleitungsmodell* (engl. *hopping model*) beschreiben. In Abbildung 7.11 sind die Daten zusammen mit einer Kurvenanpassung gemäß der Funktion

$$R(T) = R_0 \cdot \exp\left[\left(\frac{T_0}{T}\right)^{-\frac{1}{4}}\right] \quad (7.3)$$

dargestellt, die ein sog. *variable-range hopping* in drei Dimensionen parametrisiert (LAIHO *et al.*, 2001; MOTT und DAVIS, 1979). Die Funktion beschreibt die Messdaten unterhalb von 240 K gut über einen Widerstandsbereich von vier Größenordnungen. Als Hüpfleitung wird elektronischer Transport bezeichnet, bei dem Elektronen im Wesentlichen in gebundenen Zuständen an den Atomen lokalisiert vorliegen. Über ei-

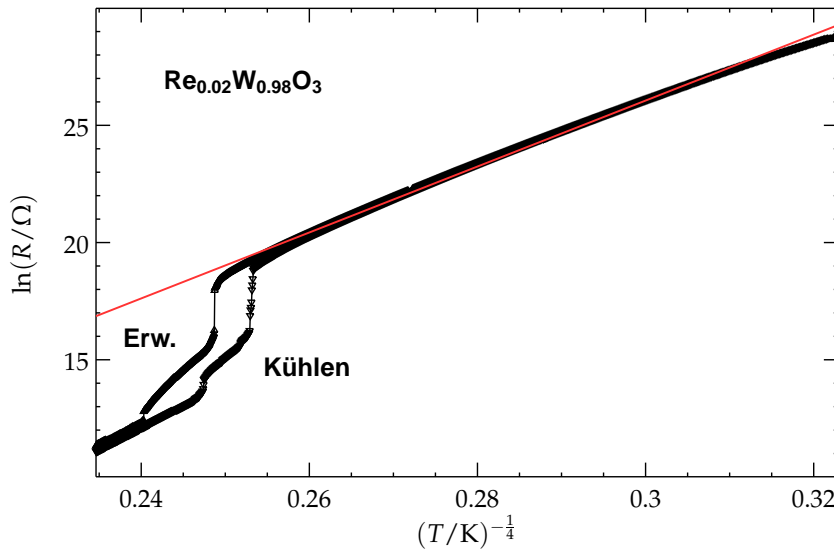


Abbildung 7.11: Die affine Abhängigkeit zwischen $\ln(R)$ und $T^{-\frac{1}{4}}$ in dieser speziellen Auftragung weist auf einen *variable-range hopping* Mechanismus im Bereich $T < 240$ K hin (vgl. Gl. 7.3).

ne Aktivierungsbarriere hinweg können die Elektronen jedoch unbesetzte Zustände benachbarter Atome erreichen. Dieses thermisch aktivierte „Hüpfen“ ermöglicht eine Leitfähigkeit, die zu tiefen Temperaturen in charakteristischer Weise abnimmt. Unter diesen Bedingungen gehorcht der elektrische Widerstand einem ARRHENIUS-Verhalten der Form $R(T) = R_0 \cdot \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)$. Beim *variable-range hopping* wird dieses einfache Modell in der Art erweitert, dass der Übergang zwischen den Zuständen durch quantenmechanisches Tunneln dominiert wird und dass Hüpfvorgänge nicht nur auf die nächsten Nachbaratome beschränkt sind. Dadurch kommt effektiv ein zusätzlicher Exponent von $-\frac{1}{4}$ zustande (LAIHO *et al.*, 2001).⁴

Da auch WO_3 in dem relevanten Temperaturbereich strukturelle Phasenübergänge zeigt, liegt es nahe, dass solche Übergänge auch in $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ mit den Sprüngen im Widerstandsverlauf $R(T)$ in direktem Zusammenhang stehen. Für eine genaue strukturelle Charakterisierung von $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ wurde deshalb ein kleiner quaderförmiger Splitter des untersuchten $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ -Einkristalls mit Röntgenbeugungsstudien bei verschiedenen Temperaturen analysiert (s. folgende Kap. 7.3 u. 7.4).

⁴ Werden andere Rahmenbedingungen des *hoppings* festgelegt, wie beispielsweise ein zweidimensionaler Transport, so treten andere Exponenten auf. Über die experimentellen Daten kann durch einen Vergleich entsprechender Kurvenanpassungen auf das vorliegende Szenario (Exponent $-\frac{1}{4}$) geschlossen werden.

Spezifische Wärme

In Übereinstimmung mit den Widerstandsmessungen zeigen auch Messungen der spezifischen Wärme zwei Anomalien oberhalb von 230 K (Abb. 7.12). Um die entscheidenden Beiträge zur spezifischen Wärme von den dominierenden Phononenbeiträgen zu separieren, wurde der flache Untergrund der Phononen über ein einfaches Modell simuliert (Abb. 7.12, rote Kurve). Dabei wurden zwölf Freiheitsgrade pro Formeleinheit ReO_3 beziehungsweise WO_3 berücksichtigt (je drei Translationen pro Atom), sowie eine DEBYE-Mode ($T_D = 232$ K) und drei EINSTEIN-Moden ($T_{E1} = 384$ K, $T_{E2} = 542$ K, $T_{E3} = 1070$ K) angenommen.⁵ Das unterste Teildiagramm von Abb. 7.12 stellt nun die spezifische Wärme $\Delta c_p/T$ dar, die nicht auf thermische Gitterschwingungen zurückzuführen ist. Hier sind zwei deutliche Maxima bei $T_1 \approx 275$ K und $T_2 \approx 250$ K zu erkennen. Sie liegen etwa innerhalb des jeweiligen Temperaturintervalls, in dem sich die Sprünge in $R(T)$ zwischen Kühlen und Erwärmen verschieben (vgl. Markierungen in Abb. 7.10).

Vergleichbare Maxima in der spezifischen Wärme konnten bei einer Referenzmessung von reinem WO_3 nicht festgestellt werden (vgl. Messkurven von $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ und WO_3 in Abb. 7.12). Die strukturellen Übergänge, die WO_3 im Temperaturbereich oberhalb 240 K bekanntermaßen durchläuft (BOCK und MÜLLER, 2002a), spiegeln sich nicht in dem sehr glatten Verlauf der spezifischen Wärme $c_p/T(T)$ wider. Die Anomalien in $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ hängen offensichtlich mit der Rhenium-Dotierung – und damit mit der Präsenz freier *d*-Elektronen – zusammen.

Die Maxima, die zwar wenig scharf, aber dennoch deutlich erkennbar sind, geben einen schwachen Hinweis auf Phasenübergänge erster Ordnung. Phasenübergänge zweiter Ordnung würden sich durch Stufen in der spezifischen Wärme äußern. Durch geeignete Integration über die spezifische Wärme Δc_p erhält man die Enthalpie ΔH bzw. die Entropie ΔS , die mit den Maxima verbunden ist ($\Delta H = \int \Delta c \, dT$, $\Delta S = \int \Delta c/T \, dT$). Bei den beiden Anomalien steigt die Enthalpie jeweils um $\Delta H \approx 50$ J/mol an, die Entropie jeweils um $\Delta S \approx 150$ mJ/mol K. Eine Unterscheidung zwischen Phasenübergängen erster und zweiter Ordnung anhand der Form der entsprechenden Merkmale in der spezifischen Wärme ist in der Praxis allerdings eher unüblich, da reale Messkurven von den idealisierten Profilen oft stark abweichen.

Die thermische Hysterese, die an den Übergängen im elektrischen Widerstand gefunden wurde, ist dagegen ein eindeutiges Anzeichen für Übergänge erster Ordnung. Bei den Widerstandskurven wurde eine konstante Temperaturrate verwendet. Bei der Messung der spezifischen Wärme wurde eine quasi-adiabatische Relaxationsmethode benutzt: Hier wird jeder Temperaturpunkt einzeln angefahren; anschließend wird die Wärmekapazität der Probe bestimmt, indem sie mehrfach um 2 % der aktuellen Temperatur erwärmt/abgekühlt wird. Wenn Phasenübergänge mit einer thermischen

⁵ Die verwendeten Phononen-Moden kommen den IR- und RAMAN-Hauptbanden sehr nahe, die für WO_3 in der Literatur dokumentiert sind (DANIEL *et al.*, 1987).

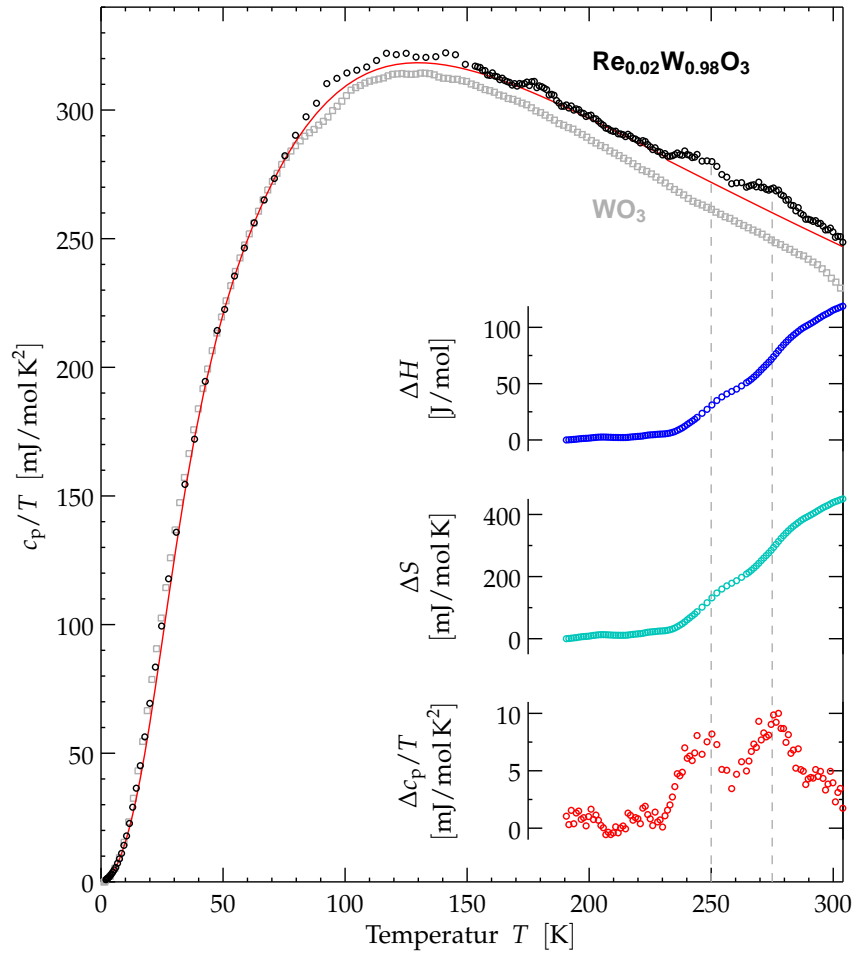


Abbildung 7.12: Spezifische Wärme des $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ -Einkristalls im Vergleich mit einer WO_3 -Probe in der Auftragung $c_p/T(T)$. Die durchgezogene Linie entspricht einer Kurvenanpassung für den Phononenbeitrag (s. Text). Der Restanteil der spezifischen Wärme $\Delta c_p/T(T)$, der nicht auf Gitterschwingungen zurückzuführen ist, zeigt zwei Maxima. Durch Integration können die zugehörigen Änderungen in der Entropie ΔS und Enthalpie ΔH berechnet werden (s. Text).

Hysteresen verbunden sind, so ist die Übergangstemperatur bei dieser Methode sehr verschmiert. Die Temperaturschwankungen von 2 % wirken wie ein Rauschen im thermodynamischen Kontrollparameter Temperatur. Somit ist es schlüssig, dass die Übergangstemperaturen in der spezifischen Wärme, die in Kühlung aufgenommen wurde, früher auftreten als bei der Widerstandsmessung, wo die Messbedingungen ein *Unterkühlen* der einzelnen Phasen begünstigen.

Magnetische Eigenschaften

Die Feldabhängigkeit der Magnetisierung $M(B)$ des $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ -Kristalls lässt sich gut durch eine BRILLOUIN-Funktion beschreiben, wenn die Präsenz von d^1 -Zentren und ein gequenchter Bahndrehimpuls angenommen wird (Abb. 7.13). Die Sättigungsmagnetisierung erreicht einen Wert von $5.8 \cdot 10^{-4} \mu_B/\text{FE}$ (FE: Formeleinheit Metallzentrum). Würden alle Metallzentren das magnetische Moment von $\text{Re}(d^1)$ -Atomen aufweisen, so würde sich ein Sättigungswert von $1 \mu_B/\text{FE}$ einstellen. Aus der Relation der Werte lässt sich ableiten, dass nur 2.9 % der Rhenium-Zentren tatsächlich ein lokales Moment tragen.

Die DC-Suszeptibilität $\chi(T)$ zeigt unterhalb von 100 K ein CURIE-Verhalten (vgl. Abb. 7.14).⁶ Dieses beschreibt lokalisierte elektronische Spins, wie sie bei Hüpfleitung zu erwarten sind. Es ist kein Hinweis auf Korrelationen unter den lokalen Momenten festzustellen, da bei einer Kurvenanpassung nach dem erweiterten CURIE-WEISS-Gesetz (Gl. 7.2, S. 188) die CURIE-WEISS-Temperatur θ gerade verschwindet.

Aus der CURIE-Konstanten C kann ein effektives magnetisches Moment bestimmt werden. Liegt genau ein d^1 -Zentrum pro Formeleinheit vor, würde sich ein effektives Moment von $\mu_{\text{eff}} = 1.73 \mu_B/\text{FE}$ ergeben. Daraus kann für $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ abgeleitet werden, dass etwa 2.8 % der Rhenium-Zentren ein lokales Moment aufweisen. Dieser Wert stimmt mit dem Resultat aus der Magnetisierung $M(B)$ gut überein.

Oberhalb von 150 K weicht die Suszeptibilität $\chi(T)$ zunehmend von dem charakteristischen CURIE-Verhalten lokalisierter Momente ab, wie insbesondere die Auftragung $1/(\chi - \chi_0)$ sehr deutlich zeigt (Abb. 7.14). Der Absolutwert der Suszeptibilität $\chi(T)$ steigt ab etwa 200 K sogar wieder an. Diese Merkmale lassen sich konsistent mit dem *Hopping*-Verhalten der Ladungsträger erklären, das aus den Widerstandsmessungen gefolgert wurde: Da das Hüpfen thermisch aktiviert wird, verlassen die Elektronen mit steigender Temperatur immer häufiger die lokalisierten Zustände an den Metall-

⁶ Das schwache Messsignal des $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ -Einkristalls erreicht die Auflösungsgrenze des SQUID-Magnetometers (MPMS, Quantum Design). Eine Messung der Magnetisierung bei 2 K war möglich (Abb. 7.13); bei der temperaturabhängigen Messung $\chi(T)$ (Abb. 7.14) war das Signal jedoch so schwach, dass eine Probe verwendet werden musste, bei der mehrere Einzelkristalle zusammengefasst wurden (aus derselben Charge wie der untersuchte Einkristall). Die $M(B)$ -Messungen (Abb. 7.13) belegen, dass der bisher untersuchte $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ -Einkristall und das Kristallkollektiv gleiches magnetisches Verhalten zeigen.

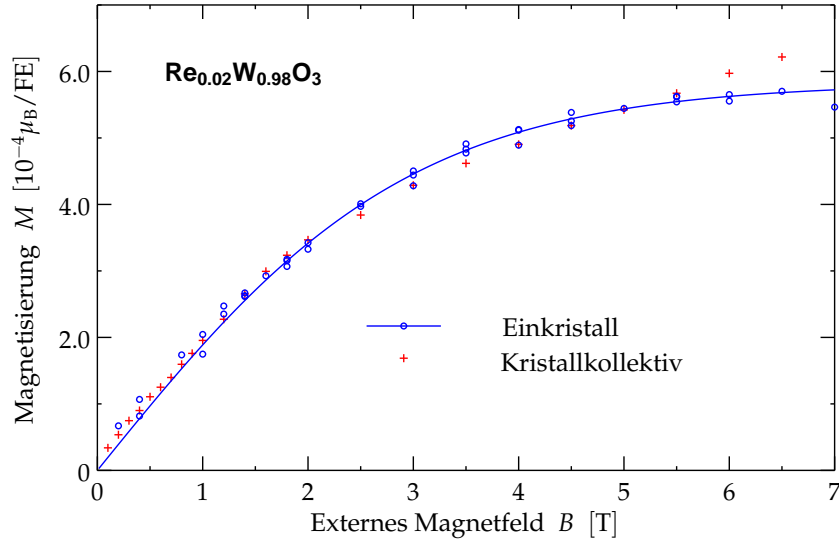


Abbildung 7.13: Magnetisierung $M(B)$ des $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ -Einkristalls und einer Probe aus mehreren Kristallen bei $T = 2 \text{ K}$. Beide Kurven gleichen sich im Rahmen der Messgenauigkeit. Die Einkristall-Daten wurden mit einer BRILLOUIN-Funktion angepasst (Linie).

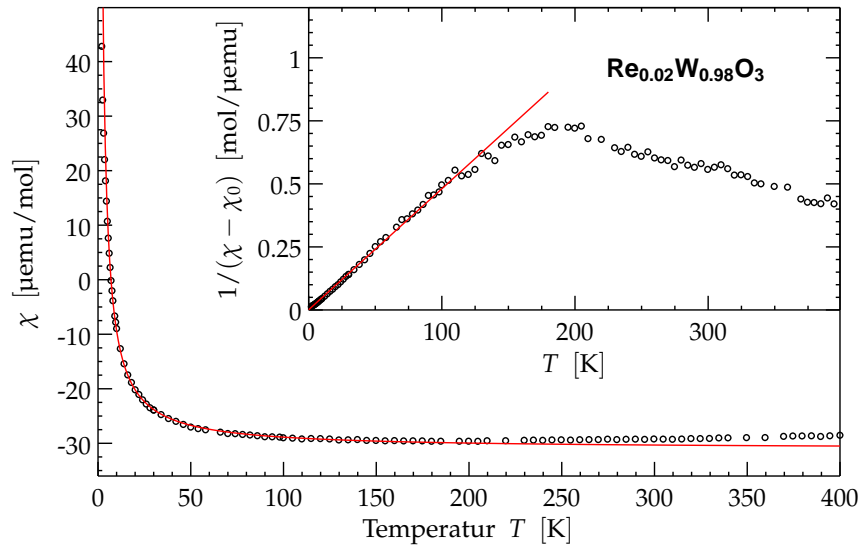


Abbildung 7.14: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität $\chi(T) \simeq M(T)/B$ in einem externen Feld von $B = 1 \text{ T}$. Die Kurven sind Anpassungen gemäß einem CURIE-Verhalten ($\chi(T) = C/T + \chi_0$, mit der CURIE-Konstanten C).

zentren. Ein Abweichen vom CURIE-Verhalten ist die Konsequenz. Wenn die Elektronen die lokalisierten Zustände zugunsten itineranter Zustände aufgeben, erscheint es plausibel, dass auch das magnetische Verhalten itineranter Elektronen mit zunehmender Temperatur beobachtet werden sollte. Die Spins itineranter Ladungsträger bilden den paramagnetischen PAULI-Magnetismus aus. Bei konstanter Ladungsträgerdichte ist dieser von der Temperatur unabhängig. In diesem Fall steigt die Dichte itineranter Ladungsträger und somit auch der paramagnetische Beitrag mit der Temperatur an. Ein entsprechender Anstieg von $\chi(T)$ wird in Abb. 7.14 deutlich.

Auch bei $\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Abb. 7.5, S. 189) und keramischem MTO (MILLER *et al.*, 2006) konnte beobachtet werden, dass ein zusätzlicher paramagnetischer Beitrag ab etwa 150 K auftritt: Die magnetische Suszeptibilität $\chi(T)$ weicht dort mit zunehmender Temperatur T von einem CURIE-Verhalten zu höheren Werten hin ab.

Die Rhenium-Dotierung bewirkt in $\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3$ bzw. $\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gegenüber WO_3 bzw. $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ eine partielle Reduktion von d^0 - zu d^1 -Metallzentren, die mit der Demethylierung in keramischem MTO vergleichbar ist. (In den Kapiteln 6.2 u. 6.3 wurde bereits die strukturelle Verwandtschaft zwischen WO_3 bzw. $\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3$ und keramischem MTO und $\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ aufgezeigt.) All diese Systeme zeichnen sich wohl deshalb durch ein ähnliches magnetisches Verhalten aus: Der paramagnetische Beitrag bei hohen Temperaturen, der zu tiefen Temperaturen abnimmt und in ein CURIE-Verhalten übergeht, deutet darauf hin, dass hier zunächst vorwiegend itinerante Ladungsträger vorliegen, die beim Abkühlen allmählich lokalisieren.

Bei $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ und $\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($x < 0.15$, s. Kap. 7.1) existiert aufgrund des niedrigen Rhenium-Dotierungsgrads offenbar nur eine sehr geringe Ladungsträgerkonzentration. Dadurch kann im gesamten untersuchten Temperaturbereich ein Widerstandsverhalten eines Halbleiters ($d\rho/dT < 0$) nachgewiesen werden. Wie in den Kapiteln zur Synthese von $\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3$ (Kap. 4.2) bzw. zur Phasenseparation in $\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Kap. 7.1) diskutiert wurde, scheinen beide Systeme die Substitution durch Rhenium nur in geringen Anteilen zuzulassen. Bei keramischem MTO liegt der Anteil der reduzierten Metallzentren etwas höher ($x \approx 0.08$). Hier wird für Temperaturen $T > 38\text{ K}$ bereits metallisches Verhalten beobachtet ($d\rho/dT > 0$).

Interessant ist ferner auch die Beobachtung, dass die Anteile der lokalisierten Ladungsträger bei tiefen Temperaturen in diesen Systemen annähernd übereinstimmen: Bei $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ lokalisieren etwa 3 % der durch die formale Reduktion generierten Ladungsträger, bei $\text{Re}_{0.025}\text{W}_{0.975}\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 4 % und bei keramischem MTO schließlich etwa 1 % dieser Ladungsträger.

7.3 $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$: γ -Phase

Von Wolframtrioxid ist bekannt, dass es abhängig von thermodynamischen Parametern wie der Temperatur in mindestens sieben verschiedenen kristallographischen Strukturen vorliegen kann, deren wichtigste mit α , β , γ , δ und ε bezeichnet werden (vgl. LOCHERER *et al.*, 1999; VOGT *et al.*, 1999; LOOPSTRA und RIETVELD, 1969; DIEHL *et al.*, 1978; WOODWARD *et al.*, 1995; SALJE *et al.*, 1997; XU *et al.*, 1997; eine Zusammenstellung, BOCK und MÜLLER, 2002a). Eine Übersicht über die Sequenz der einzelnen Phasen und deren Raumgruppen gibt Abb. 7.29 (S. 240), ein Phasendiagramm mit Übergangstemperaturen zeigt Abb. 7.32 (S. 248).

Auch bei dem hier untersuchten Mischphasenkristall $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ konnten verschiedene Strukturen aufgeklärt werden, die isotyp zu den Phasen des WO_3 sind.⁷ Daher wurde die Nomenklatur der entsprechenden $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ -Phasen von WO_3 übernommen. Bei Raumtemperatur liegt im thermodynamischen Gleichgewicht, wie auch bei WO_3 , die γ -Phase vor (WO_3 : $T_\gamma \approx 290 - 600$ K, DIEHL *et al.*, 1978; VOGT *et al.*, 1999). Eine exakte Angabe von Übergangstemperaturen für WO_3 ist aufgrund des speziellen Verhaltens an den jeweiligen Phasenübergängen schwierig. Hier treten Hystereseeffekte auf, wie sie auch bei $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ beobachtet werden konnten und im Folgenden beschrieben werden.

Aufgrund der naheliegenden strukturellen Verwandtschaft von $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ zu WO_3 wurde auch hier eine systematische Verzwillingung in der γ -Phase beobachtet. Diese geht, wie in Kapitel 3.3 erläutert, auf einen strukturellen Phasenübergang zurück ($\beta \rightarrow \gamma$). Da die Verzwillingung im reziproken Raum entsprechend dem Zwillingselement zwei Beugungsbilder aufeinander abbildet, versagt hier die klassische Methodik der Röntgenstrukturanalyse (vgl. Kap. 3.2). Die angepassten Verfahren, die zur Lösung der individuellen Zwillingssproblematik in $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ angewandt werden, sollen zunächst aufgezeigt werden.

Das Beugungsexperiment zur Untersuchung der γ -Phase von $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ wurde bei 400 K auf einem STOE IPDS II Einkristalldiffraktometer durchgeführt, nachdem der Kristall 24 h bei dieser Temperatur getempert wurde.⁸ Die Notwendigkeit für das lange Tempern bei einer so hohen Temperatur ergab sich aus einer Reihe zuvor durchgeführter Messungen: So wurden selbst bei 400 K zunächst noch Restdomänen der triklinen δ -Phase identifiziert, die die benachbarte Phase zu tieferen Temperaturen darstellt. Aufgrund der Zwillingstruktur ist es nachvollziehbar, dass der „Einkristall“ Phasenübergänge nicht uniform vollzieht (wie hier bei $\delta \leftrightarrow \gamma$, $T_c \approx 300$ K). Bei der gewählten Temperatur wurden jedoch nach 24 h keine Fremdphasen mehr beobachtet. Dieses auffällige Verhalten von $\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3$ in der Nähe von Phasenübergängen wird ausführlich

⁷ Isotype Kristallstrukturen weisen sowohl dieselbe Raumgruppe als auch annähernd gleiche Strukturparameter auf ($\hat{=}$ isostrukturell) auf.

⁸ Die genauen Mess- und Verfeinerungsparameter sowie die verwendeten Methoden sind in Anhang A.3 dokumentiert.

in Kapitel 7.5, im Anschluss an die kristallographischen Strukturuntersuchungen, erörtert.

Für die Vermessung der Reflexlagen und -intensitäten wurde ein sog. *imaging-plate*-Detektorsystem verwendet. Dieses Flächendetektorsystem liefert bei der Strukturaufklärung von verzwilligten Kristallen entscheidende Vorteile gegenüber Einzelzählrohrvarianten. So zeigt eine einzelne *imaging-plate*-Aufnahme einen lückenlosen (gekrümmten) Schnitt durch den reziproken Raum; die Bildsequenz eines Scansatzes rasterst ein kontinuierliches Volumen des reziproken Raums ab. Damit kann der reziproke Raum prinzipiell vollständig erfasst werden⁹, so dass keine Reflexpositionen übersehen werden können. Den detektierten Reflexen kann nach der Laue-Gleichung $\vec{g}^* = \vec{k}' - \vec{k}$ (Gl. 2.4f, S. 13) eine eindeutige Koordinate \vec{g}^* im reziproken Raum zugeordnet werden, auch wenn die Zelle und damit die Indizierung noch nicht bekannt ist. Die dreidimensionalen Reflexpositionen können dann nach einem reziproken Gitter abge sucht werden, das sie aufspannen.

Bei Einzelzählrohrdetektoren wird dagegen immer nur eine eindimensionale Linie im reziproken Raum abgerastert. Anhand weniger, weitgehend zufällig gefundener Reflexe muss die Zelle und ihre Orientierung bestimmt werden. Dabei kann eine zweite Zwillingsdomäne übersehen werden. Bei Verwendung von Reflexen verschiedener Domänen, die als solche nicht erkannt werden, kann die Indizierung komplett fehlschlagen.

Im Fall unserer *imaging-plate*-Messung (ω -Scan) wurde mit $\Delta\omega = 0.5^\circ$ ein sehr feines Raster. Somit war eine gute Auflösung des reziproken Raums gegeben und damit eine effektive Reflextrennung bezüglich der individuellen Domänen möglich.

7.3.1 Bestimmung der Zwillingsdomänen

Die Positionen der gefundenen Reflexe i auf dem Detektor wurden in reziproke Koordinaten \vec{g}_i^* transformiert. Eine routinemäßige Zellbestimmung mit Hilfe der Messsoftware lieferte stets eine orthorhombische Zelle mit den Zellachsen $a = 7.31 \text{ \AA}$, $b = 7.54 \text{ \AA}$ und $c = 7.70 \text{ \AA}$. Die Zellparameter stimmen gut mit denen der β -Phase von WO_3 überein (vgl. Abb. 7.29, S. 240; VOGT *et al.*, 1999). Dennoch lässt sich die Struktur von $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ bei 400 K in diesem Kristallsystem nicht lösen. Die aufgenommenen Beugungsbilder zeigen viele geringfügig aufgespaltene Reflexe, deren Position durch die orthorhombische Zelle nicht exakt beschrieben wird (s. Abb. 7.15b).

Eine mögliche Ursache, die zunächst plausibel scheint, könnte die Mosaizität des Kristalls sein. Durch Baufehler und Verspannungen im Kristall kann die Translations-symmetrie gestört sein, die einen idealen Kristall durch Aneinanderreihen von Elementarzellen zusammensetzt. Dieser Effekt wird durch die Mosaizität des Kristalls be-

⁹ Ein maximaler Erfassungsradius g_{max}^* um den reziproken Ursprung ergibt sich aus dem Öffnungswinkel $2\theta_{\text{max}}$ der Detektrofläche bezüglich des Kristalls: $g_{\text{max}}^* = 2 \frac{\sin \theta_{\text{max}}}{\lambda}$.

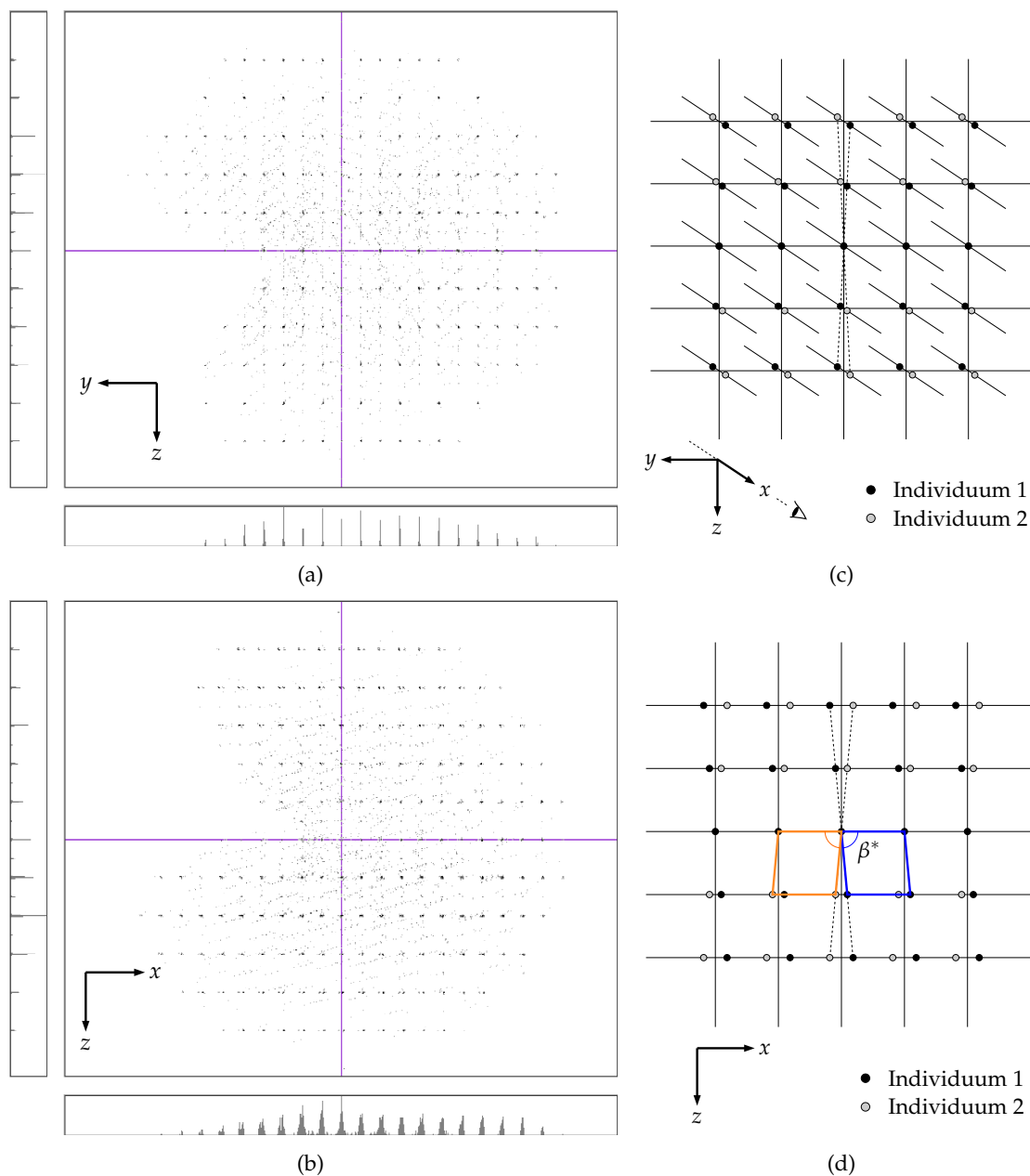


Abbildung 7.15: Parallelprojektionen der BRAGG-Intensitäten von $\gamma\text{-Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ im reziproken Raum. Die Histogramme am Bildrand von a und b schlüsseln die horizontale und vertikale Projektion auf. Die Reflexe weisen auf eine Verzwilligung hin, die eine mittlere orthorhombische Zelle vortäuscht (entsprechend dem eingezeichneten orthogonalen Koordinatensystem). Zur Verdeutlichung der Zwillingsproblematik dienen die Skizzen c und d. (Die Lage der finalen reziproken Zellen s. folgende Abb. 7.16d.)

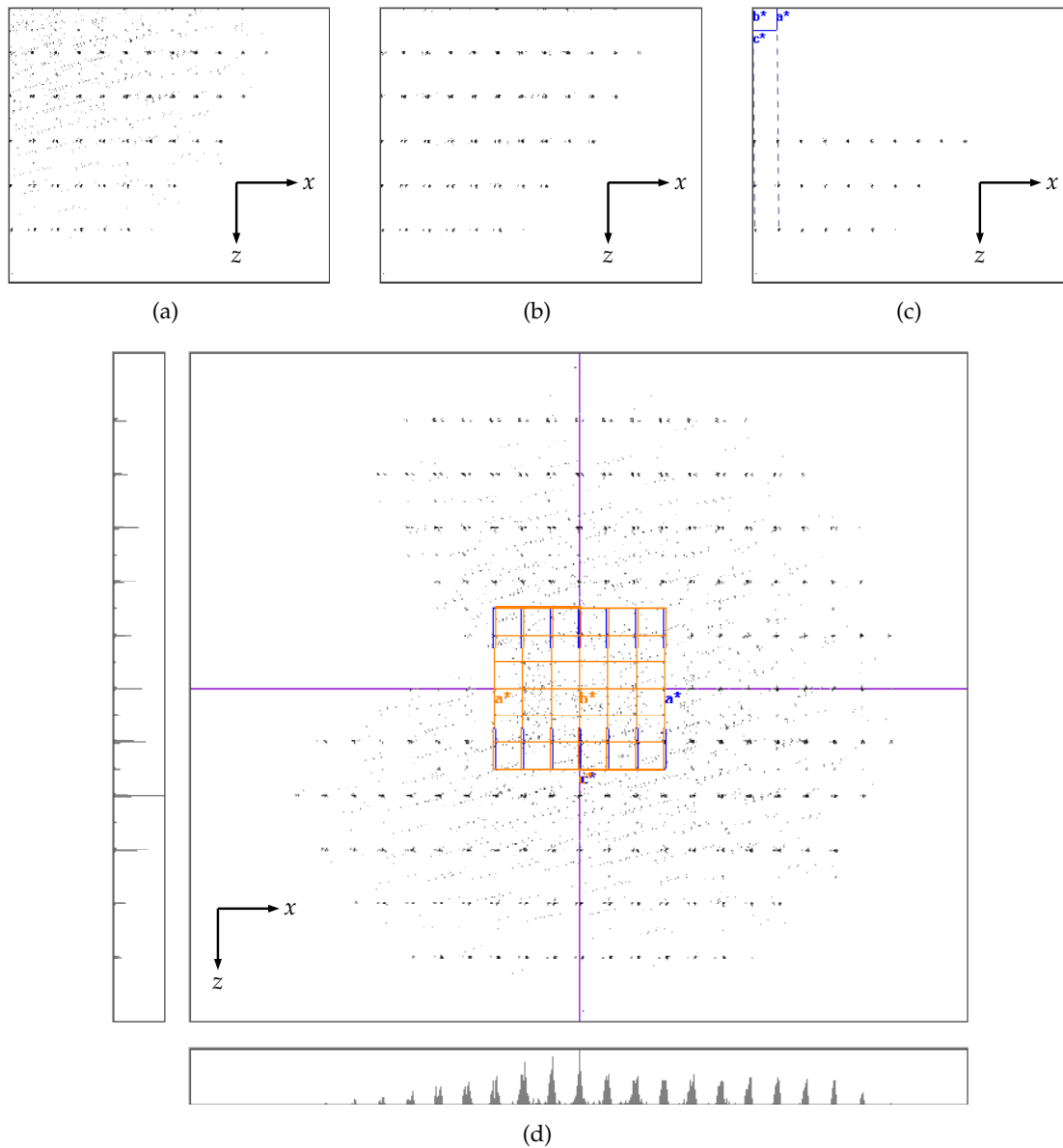


Abbildung 7.16: Manuelle Datenselektion im reziproken Raum zur Zellbestimmung der γ -Phase des $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ -Zwillings (vgl. Text). Die Orientierung der finalen reziproken Zellen ist in Teilbild d wiedergegeben. Die Domänen sind aufgrund der starken Pseudomeroedrie (vgl. Kap. 3.1, S. 61) annähernd deckungsgleich. Die Teilbilder a–c zeigen nur den vierten Quadranten der x, z -Projektion. Teilbild d enthält zusätzlich Histogramme der Reflexverteilung entlang der \bar{x} - bzw. \bar{z} -Richtung. Hier werden die schwachen Überstrukturreflexe sichtbar, die bei der Bestimmung der finalen Zellmetrik berücksichtigt wurden.

schrieben (MASSA, 2002, Kap. 7.2.3). Sie wird durch den Winkel charakterisiert, um den einzelne, ideal geordnete Mosaikblöcke gegeneinander verkippt sind. Bei kontinuierlicher Verbiegung des Kristalls wird das Profil eines Reflexes auf dem Detektor verbreitert. Sind sogar nur wenige Mosaikblöcke vorhanden, so kann das Reflexprofil mehrere Intensitätsmaxima enthalten. Diese Erscheinungen verändern das Reflexprofil auf dem Detektor jedoch nur in Richtung konstanter Beugungswinkel: Da sich die einzelnen Mosaikblöcke nur in ihrer Orientierung nicht aber im Netzebenenabstand unterscheiden, bleibt für deren Streubeiträge der Beugungswinkel 2θ unverändert.

Die vorliegenden Verhältnisse könnten auch auf einen makroskopischen Sprung im Kristall hinweisen, der zwei etwas unterschiedlich orientierte Mosaikblöcke voneinander trennt. Die dabei auftretende Aufspaltung erfolgt jedoch auch nur entlang konstanter Beugungswinkel.

Bei genauer Betrachtung der Reflexpositionen im dreidimensionalen reziproken Raum fällt auf, dass diese in der zunächst willkürlich festgelegten y, z -Projektionsebene nahezu ideal auf einem rechteckigen Gitter zentriert sind, wie in Abb. 7.15a zu sehen ist. Wird der Betrachtungswinkel um 90° geschwenkt, so zeigt sich in der x, z -Projektionsebene eine Aufspaltung der Reflexe entlang der z -Achse (vgl. Abb. 7.15b, Orientierung s. Koordinatensystem). Diese Aufspaltung ist jedoch erst bei größeren Beugungswinkeln deutlich erkennbar. In Abbildung 7.15a ist die Aufspaltung gerade nicht sichtbar, da hier die Projektions- bzw. Blickrichtung genau der Aufspaltungsrichtung entspricht (vgl. Skizze 7.15c).

Diese Aufspaltung verhindert eine präzise Zellverfeinerung. Da der Algorithmus in einem *least-square*-Verfahren alle beobachteten Reflexpositionen einbezieht, wird zunächst eine pseudoorthorhombische Zelle gefunden. Abbildung 7.15b vermittelt einen Eindruck vom Ausmaß dieser Reflexaufspaltung, die nur in dieser Blickrichtung zu erkennen sind. Die pseudoorthorhombische Elementarzelle spannt ein Gitter auf, das nur die Schwerpunkte der aufgespaltenen Reflexpaare darstellt (vgl. eingezeichnetes Koordinatensystem $\vec{x}, \vec{y}, \vec{z}$). Eine orthorhombische Zelle kann demnach die beiden Domänen nicht korrekt beschreiben – auch nicht als zwei Mosaikblöcke.

Das korrekte Kristallsystem, das sowohl zwei rechte Winkel als auch einen von 90° verschiedenen Winkel gemäß den Konstruktionen aus Abbildung 7.15c und 7.15d beinhaltet, ist das monokline. Der monokline Winkel ist konventionsgemäß der Winkel β ; die ausgezeichnete Achse \vec{b} steht senkrecht auf der Ebene, in der der Winkel β liegt (\vec{a}, \vec{c} -Ebene, mit $\alpha = \gamma = 90^\circ$). Für eine Beschreibung der Reflexaufspaltung durch das Kristallsystem muss die Blickrichtung von Abbildung 7.15b die ausgezeichnete Achse \vec{b} sein, da die Reflexpositionen hier offenbar in einem nicht orthogonalen Gitternetz liegen. Weiter wird die monokline Zelle stets so gewählt, dass $\beta > 90^\circ$ ist. Demnach gilt in der reziproken Zelle $\beta^* < 90^\circ$. Unter Berücksichtigung dieser Konventionen kann die monokline Elementarzelle wie in Abbildung 7.15d aufgestellt werden; die aufgespaltenen Reflexe lassen sich nun durch eine Verzwillingung beschreiben: Wie abgebildet

können die übrigen Reflexe einer Zelle zugeordnet werden, die gleiche Zellkonstanten, jedoch eine andere Orientierung aufweist. Die beiden Domänen werden durch eine Rotation von 180° um die markierte \bar{z} -Achse ineinander überführt (zweizählige Achse durch die Schwerpunkte der Reflexpaare).

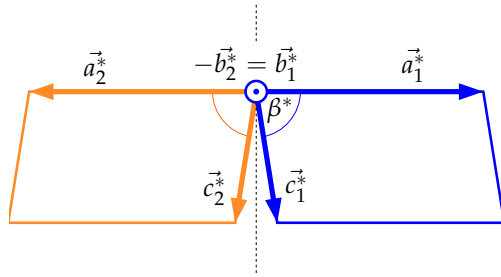
Zwillingsdomäne 1

Um die monokline Zelle für die Indizierung der ersten Domäne zu bestimmen, sind manuelle Schritte bei der Datenselektion notwendig: Zunächst wurden die Daten auf intensive Reflexkonzentrationen in der x, z -Projektion beschränkt. Dieser Vorgang ist in Abb. 7.16 als Schritt von Teilbild a nach Teilbild b dargestellt. Als Auswahlkriterium diente der Schwärzungsgrad in der Projektionsebene: Dieser ist zugleich proportional zur Stärke der Reflexe (Verhältnis Intensität zu Standardabw. $I_o/\sigma(I_o)$) als auch zur Anzahl der Reflexe, die auf einen Abbildungspunkt projiziert werden. Im nächsten Schritt wurden alle Reflexe entfernt, bei denen die Aufspaltung von Reflexpaaren beider Domänen nicht auflösbar ist. Dies ist bei allen Reflexen mit $|I| \leq 5$ der Fall (Indizierung bezüglich der finalen Zellmetrik, Abb. 7.16c bzw. d). Danach konnten die Reflexe einer Domäne ausgewählt und das Beugungsmuster der anderen Domäne entfernt werden (vgl. Schritt von Abb. 7.16b nach c). Da nach dieser manuellen und optischen Vorauswahl der Reflexe nun nur noch Gitterpunkte einer Domäne vorlagen, konnte der Suchalgorithmus der Indizerroutine (X-AREA, STOE, 2004) eindeutig eine monokline Zelle für das erste Individuum bestimmen.

Die gefundene Zelle muss jedoch noch einer Zelltransformation unterzogen werden. Wie erwähnt, wurden bisher nur die starken Reflexe für die Definition und Orientierung des Kristallsystems verwendet. Das Histogramm zur Reflexverteilung entlang der \bar{z} -Richtung am linken Rand von Abb. 7.16d zeigt, dass exakt zwischen den starken Reflexen noch schwache Überstrukturreflexe liegen. Da diese bei der Zellbestimmung bisher keine Berücksichtigung fanden, muss die gefundene Zelle im reziproken Raum entlang der \vec{c}^* -Achse halbiert werden. Dies entspricht im Realraum einer Zellverdopplung entlang \vec{c} . Die korrekt konstruierte Zelle von Domäne 1 ist in Abb. 7.16c dargestellt. Die Zellparameter betragen $a = 7.32 \text{ \AA}$, $b = 7.54 \text{ \AA}$, $c = 7.70 \text{ \AA}$ und $\beta = 90.7^\circ$. (Die Zuordnung der Achsen \vec{a} und \vec{c} , die prinzipiell beliebig ist, wurde entsprechend ihrer Längen konform zu der höher symmetrischen, orthorhombischen WO_3 - β -Phase gewählt.) Die starke Ähnlichkeit dieser Zelle zu einer orthorhombischen bzw. kubischen Zelle wird in Abb. 7.16d deutlich.

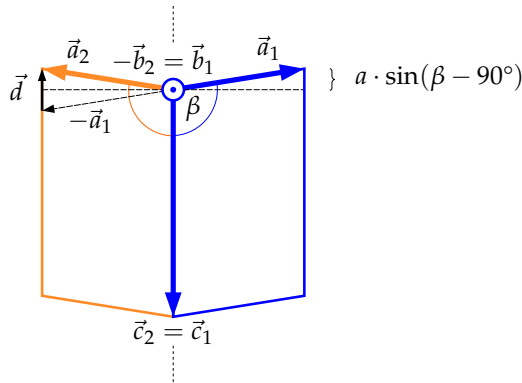
Zwillingsdomäne 2

Die zweite Domäne wurde algebraisch bestimmt: Sie kann direkt aus der ersten Domäne durch Anwendung einer geeigneten Transformationsmatrix, der Zwillingsmatrix, generiert werden. Wie anhand von Abb. 7.15 diskutiert wurde, führt eine Rotation von



(a)

$$\begin{aligned} \vec{a}^* &= (\vec{b} \times \vec{c}) / V \\ \vec{b}^* &= (\vec{c} \times \vec{a}) / V & \beta^* &= 180^\circ - \beta \\ \vec{c}^* &= (\vec{a} \times \vec{b}) / V \end{aligned}$$



(b)

$$\begin{aligned} \vec{d} &= -2a \sin(\beta - 90^\circ) \cdot \hat{c} \\ \mathbf{T} &= \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ -\frac{2a}{c} \sin(\beta - 90^\circ) & 0 & 1 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Abbildung 7.17: Darstellung der Verzwilligung im reziproken (a) und im realen Raum (b). Durch einfache Geometrieüberlegungen kann die Transformationsmatrix \mathbf{T} zwischen den Individuen abgeleitet werden.

180° um die \vec{z} -Achse die Zellen ineinander über. Nach der Konstruktion von Zelle 1 steht \vec{z} senkrecht auf der \vec{a}^*, \vec{b}^* -Ebene. Dementsprechend ist \vec{z} parallel und gleichgerichtet zur realen Achse \vec{c} nach Gl. 3.2a (S. 63). Bei der Formulierung der Transformationsmatrix ist zu beachten, dass diese für den Realraum und nicht im reziproken Raum aufgestellt wird (vgl. Kap. 3.2.1, mit den Gleichungen 3.11 und 3.17). Abbildung 7.17 zeigt die gegenseitige Lage der Zellen im realen und reziproken Raum und skizziert die Ableitung der Zwillingsmatrix \mathbf{T} , definiert in Gl. 7.4, mit Hilfe trigonometrischer Funktionen.

$$\begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{pmatrix}_1 = \mathbf{T} \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix}_1, \quad \mathbf{T} \approx \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (7.4)$$

Die Zellachsen der zweiten Zelle werden im Koordinatensystem der ersten Zelle dar-

gestellt (Index 1 der Vektoren). Die Zellkonstanten der damit berechneten Domäne sind natürlich mit denen der ersten Domäne identisch. Das anhand Abb. 7.17 abgeleitete Matrixelement $T_{31} = -\frac{2a}{c} \sin(\beta - 90^\circ)$ ist wegen $\beta \gtrsim 90^\circ$ gerade nicht exakt Null. Dieses Element der Transformationsmatrix \mathbf{T} bewirkt, dass die Gitterpunkte der beiden Domänen nur annähernd aufeinander liegen und stattdessen die beschriebene Aufspaltung zeigen. Im Realraum sind die Gitterpunkte entlang der \vec{c} -Richtung (s. Abb. 7.17b), im reziproken Raum entlang der \vec{a}^* -Richtung leicht gegeneinander versetzt (s. Abb. 7.17a oder 7.16d). Die Indizes der Reflexe, die jeweils zu einem Reflexpaar beitragen, können leicht aus der „gerundeten“ Matrix \mathbf{T} (Gl. 7.4) abgelesen werden: Die Reflexe $h_1k_1l_1$ und $\bar{h}_2\bar{k}_2l_2$ aus unterschiedlichen Domänen (1 bzw. 2) bilden jeweils ein Reflexpaar.

Bei der Integration der Reflexintensitäten wurden in einer automatischen Prozedur (X-Area, STOE, 2004) die vorhergesagten und die experimentell beobachteten Reflexpositionen verglichen und damit die Zellparameter beider Domänen nachverfeinert. Die endgültige Integration fand anschließend in einem zweiten Schritt statt, die finalen Zellkonstanten lauten: $a = 7.3100(15) \text{ \AA}$, $b = 7.5424(9) \text{ \AA}$, $c = 7.7014(10) \text{ \AA}$ und $\beta = 90.7900(14)^\circ$.

7.3.2 Strukturbestimmung

Bei der Indizierung der Reflexe eines Zwillingskristalls gibt es zwei verschiedene Ansätze. Überlagern sich die reziproken Gitter der Domänen komplett, wie bei Merodrieder der Fall, so werden die Reflexe mit nur einer Zelle integriert und indiziert. Die Verzwillingung kommt hier erst bei der Strukturverfeinerung zum tragen.

Dies würde für den Fall des $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ -Zwillings bedeuten, dass ohne Berücksichtigung der Aufspaltung jedes Reflexpaar gemeinsam integriert wird. Die zugrunde liegende Zelle ist dann gerade die gemittelte orthorhombische Zelle, die bei der Zellsuche zunächst gefunden wurde. Die ermittelten Gesamtintensitäten $I_o(hkl)$ summieren sich dann aus $I_o(h_1k_1l_1)$ der ersten Domäne und $I_o(h_2k_2l_2)$ der zweiten Domäne, deren Indizes über die Matrix $\mathbf{T} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ (Gl. 7.4) miteinander verbunden sind.

Der zweite Ansatz ist die Methode der Wahl, wenn sich die reziproken Gitter nur partiell überlagern. Hier werden sowohl überlagernde als auch separate Reflexe berücksichtigt. Die Integration erfolgt gleichzeitig für beide Domänen. Neben den MILLER-Indizes hkl wird für jeden Reflex auch vermerkt, welcher Domäne er zugeordnet wird. Bei überlappenden Reflexen wird die Summe der Intensitäten bestimmt und entsprechend mit den hkl -Indizes beider beteiligten Zellen versehen. Ein geeignetes Dateiformat ist im HKLF5-Format des SHELXL-Programmsystems definiert (SHELDRICK, 1997a). Dieser Ansatz wurde auch hier verfolgt. (Weitere Details s. Anhang A.3.)

Bei dem untersuchten Zwilling konnten nach Verfeinerung der Zellkonstanten und Anpassung der Integrationsvolumina 43.6 % der Reflexe getrennt und jeweils einem Individuum zugeordnet werden. Die Trennung einiger Reflexe ermöglicht insbesonde-

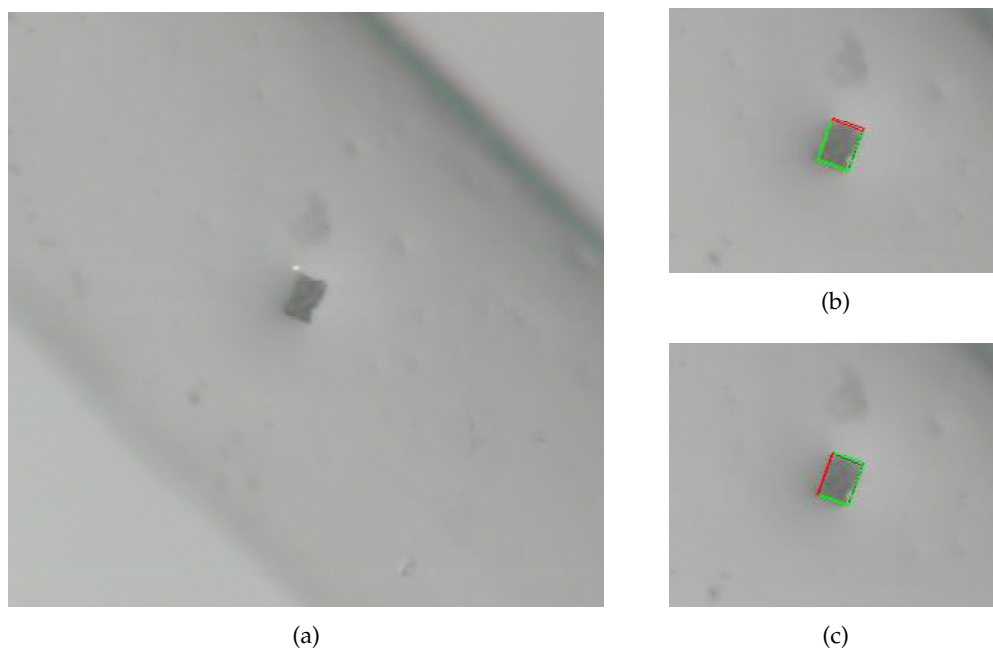


Abbildung 7.18: Abbildungen des $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ -Kristalls durch eine Mikroskopkamera. Unter Rotation kann das Kristallvolumen dreidimensional erfasst werden und die einzelnen Kristallflächen entsprechend einer bekannten Orientierungsmatrix indiziert werden. In Bild a ist der Kristall in einer Messkapillare aus Glas (\varnothing 0.30 mm) dargestellt. Teilbild b und c zeigen außerdem die erfassten Kristallflächen; rot markiert sind die (010)-Fläche (b) bzw. (001)-Fläche (c) der γ -Phase. (Details zu diesem Verfahren s. Anh. A.3.)

re eine weitgehend unabhängige Bestimmung der Volumenanteile der Individuen im Rahmen der späteren Strukturverfeinerung.

Absorptionskorrektur

Trotz der geringen Kristalldimensionen ($0.012 \times 0.038 \times 0.052$ mm) ist für die weitere Datenauswertung eine Absorptionskorrektur der Streuamplituden aufgrund des relativ großen Absorptionskoeffizienten von $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ ($\mu = 54.055 \text{ mm}^{-1}$) wichtig. Eine empirische Korrektur basierend auf Intensitätsabweichungen von symmetrieäquivalenten Reflexen (bspw. mittels SORTAV, BLESSING, 1994) liefert bei unverzwilligten Kristallen erfahrungsgemäß gute Ergebnisse. Bei dem vorliegenden Datensatz mit verschiedenen Domänenbeiträgen ist dieses Konzept der Absorptionskorrektur jedoch nicht anwendbar. Für eine exakte analytische Korrektur wurden daher die Kristalldimensionen und die Orientierung der Kristallflächen mittels einer Mikroskopkamera präzise vermessen (s. Abb. 7.18). Die Flächen des untersuchten Kristalls zeigen eine

klare Orientierung entlang der kristallographischen Achsen und entsprechen den MILLER-Indizes $(\pm 1\ 0\ 0)$, $(0\ \pm 1\ 0)$ und $(0\ 0\ \pm 1)$. Die Absorptionskorrektur (DE MEULENAER und TOMPA, 1965; PLATON, SPEK, 2005) lieferte Transmissionsfaktoren zwischen $T_{\min} = 0.143$ und $T_{\max} = 0.520$; die stark unterschiedliche und zum Teil sehr schwache Transmission bestätigt die Relevanz dieser Korrektur. Ein übliches Kriterium zur Beurteilung der Absorptionskorrektur ist die Reduzierung des R_{int} durch die Korrektur (Güte der Datenmittelung, Gl. 2.37, S. 29). Die hier aufgenommenen Daten des Zwillingskristalls setzen sich jedoch großen Teils aus überlagerten Intensitäten unterschiedlicher Reflexe zusammen, so dass eine vollständige Mittelung nicht erfolgen kann. Werden jedoch nur die getrennt detektierten Reflexe einer Zelle gemittelt, so zeigt sich eine deutliche Verbesserung des R_{int} -Wertes bei Anwendung der Absorptionskorrektur: Bei Domäne 1 fällt der Wert beispielsweise von $R_{\text{int}} = 0.082$ auf $R_{\text{int}} = 0.061$ (Werte bei unbeschnittenen Daten).

Auswahl der Raumgruppe

Für den nächsten Schritt der Strukturlösung können zunächst nur die Daten herangezogen werden, bei denen die Individuen getrennt werden konnten, also keine Reflexüberlagerung aufgetreten ist. Für die Analyse von LAUE-Symmetrie und Auslöschungen wurden die separat integrierten Reflexe der Zwillingsdomäne 1 verwendet.¹⁰ Bei Anwendung der typischen statistischen Methoden zur Bestimmung der Raumgruppe ist zu beachten, dass durch Fehlen der überlagerten Reflexe bestimmte Reflexgruppen systematisch vakant sind. So fehlen hier sämtliche Reflexe der $hk0$ -Zone, wie aus den Abbildungen 7.15 und 7.16 abgeleitet werden kann.

Die R_{int} -Werte (Gl. 2.37, S. 29) für die Mittelung der symmetrieäquivalenten Reflexintensitäten liefern folgende Werte für verschiedene LAUE-Gruppen: $R_{\text{int}}(\bar{1}) = 0.054$, $R_{\text{int}}(2/m) = 0.061$, $R_{\text{int}}(mmm) = 0.080$ und $R_{\text{int}}(4/m) = 0.408$ (WINGX, FARRUGIA, 1999). Der schlechte Wert des *reliability* Kriteriums für die Mittelung in $4/m$ lässt diese LAUE-Gruppe ausschließen. Die Punktsymmetrie mmm scheidet ebenfalls aus, da sie in Zusammenhang mit einer orthorhombischen Metrik steht, der die experimentelle Geometrie widerspricht. Zugleich deutet aber die gute Mittelung, die in der orthorhombischen LAUE-Gruppe möglich wäre, auf eine hohe Pseudosymmetrie der Struktur hin. Die LAUE-Symmetrie $2/m$ ist die höchstmögliche Punktsymmetrie, die mit der ermittelten Metrik konsistent ist. Da eine Struktur höherer Symmetrie immer auch alle Symmetrien der Untergruppen erfüllt, liegt im Allgemeinen die höchstmögliche Symmetrie vor. Dies ist in unserem Fall die monokline Kristallsymmetrie $2/m$.

Neben Symmetriebetrachtungen der Reflexintensitäten tragen v. a. die beobachteten Auslöschungen zur Identifikation der korrekten Raumgruppe bei. Im Fall des Zwillings

¹⁰ Die aufgenommenen Reflexdaten des γ - $Re_{0.02}W_{0.98}O_3$ -Zwillingskristalls gliedern sich in drei Datensätze: 1. separate Reflexe der ersten Domäne, 2. separate Reflexe der zweiten Domäne, 3. gemischte Reflexe beider Domänen.

fallen jedoch Reflexe unterschiedlicher Indizes zusammen, so dass ein ausgelöschter Reflex des ersten Individuums durch einen Reflex des zweiten verdeckt werden kann. Nach Gl. 7.4 (S. 208) sind bei den Zwillingseindividen die Richtungen \vec{a} und \vec{b} invertiert und Richtung \vec{c} gleich. Damit liegen zum einen die verschiedenen Reflexklassen für Domäne 1 und 2 aufeinander. Zum anderen ändert die Vertauschung $hkl \rightarrow \bar{h}\bar{k}l$ die Kriterien „gerade“ bzw. „ungerade“ für Summen aus h, k, l nicht. Bei diesem Zwillingsgesetz werden daher keine Auslöschungen verborgen; sie können in konventioneller Art ausgewertet werden.

Dazu wurden die integrierten Reflexintensitäten von Domäne 1 gegliedert nach Reflexklassen auf Auslöschungen gemäß Tab. 2.2 (S. 24) hin abgesucht. Die Summe der auftretenden Intensitäten und deren Standardabweichungen sind ein Indiz für die Wahrscheinlichkeit der einzelnen Auslöschungsregeln. In der γ -Phase finden sich keine *integralen* Auslöschungen (Reflexklasse hkl);¹¹ Raumgruppen mit Zentrierung scheiden damit aus. Bei *zonalen* Reflexklassen kommen die Auslöschungen $hk0$, $k = 2n + 1$ sowie $h0l$, $h + l = 2n + 1$ und $0kl$, $l = 2n + 1$ in Frage. Um zu entscheiden, ob diese Auslöschungsregeln signifikant durchbrochen werden, ist eine explizite Überprüfung der korrespondierenden reziproken Ebenen notwendig. Zu diesem Zweck wurden die entsprechenden Schnitte im reziproken Raum aus den Einzelaufnahmen der Messung rekonstruiert (vgl. Abb. 7.19; weitere reziproke Schnitte im Anhang: Abb. A.2–A.10) (COLLECT, HOOFT, 2004). Insbesondere müssen die Reflexe der $hk0$ -Ebene geprüft werden, da diese im untersuchten Teildatensatz nicht aufgeführt sind.¹²

Für diesen Zweck wurde eine zusätzliche Vermessung des Kristalls am HUBER-Vierkreisdiffraktometer mit einer BRUKER FR591-Drehanode und MAR345-Flächendetektor bei 400 K durchgeführt. Durch die hohe Winkelauflösung dieses Geräts wird auch eine ausgezeichnete Auflösung im reziproken Raum erreicht, wie sie für die Untersuchungen notwendig ist.

So finden sich in der $hk0$ -Ebene einzelne Reflexe mit ungeradem Index k (110 , 210 , $0\bar{1}0$, $2\bar{1}0$, $2\bar{3}0$, $4\bar{3}0$) – Abb. 7.19a zeigt beispielhaft die Reflexe $0\bar{1}0$ und $2\bar{3}0$ in vergrößerter Darstellung. Ebenso treten in der $0kl$ -Ebene Reflexe mit ungeradem l auf, die eine zonale Auslöschungsregel durchbrechen (021 , 041 , $04\bar{1}$, $04\bar{1}$, $04\bar{3}$, $04\bar{3}$, $04\bar{3}$) – exemplarisch sind in Abb. 7.19b die Reflexe $04\bar{1}$ und $04\bar{1}$ vergrößert dargestellt. Nur die systematische zonale Auslöschung der Reflexe $h0l$ mit $h + l = 2n + 1$ lässt sich ohne Ausnahme bestätigen (Abb. 7.19c). Diese ist mit einer Gleitspiegelebene senkrecht zu

¹¹ Bei der Bewertung beobachteter Auslöschungen hinsichtlich möglicher Raumgruppen empfiehlt sich generell die Reihenfolge: *integrale*, *zonale* u. *serielle* Auslöschungen. In dieser Sequenz sinkt auch die statistische Aussagekraft der Auslöschungen, da die Zahl der Reflexe in der entsprechenden Reflexklasse stark abnimmt.

¹² In den beiden Datensätzen separater Reflexe von Domäne 1 bzw. 2 fehlen gerade alle Reflexe der $hk0$ -Ebene, da hier gemäß des Zwillingsgesetzes alle Reflexe einer Domäne exakt mit den Reflexen der anderen Domäne überlagern (vgl. Abb. 7.17a, S. 208). Alle Reflexe, die möglicherweise in dieser Ebene auftauchen, sind dem Datensatz der gemeinsamen Reflexe zugeordnet.

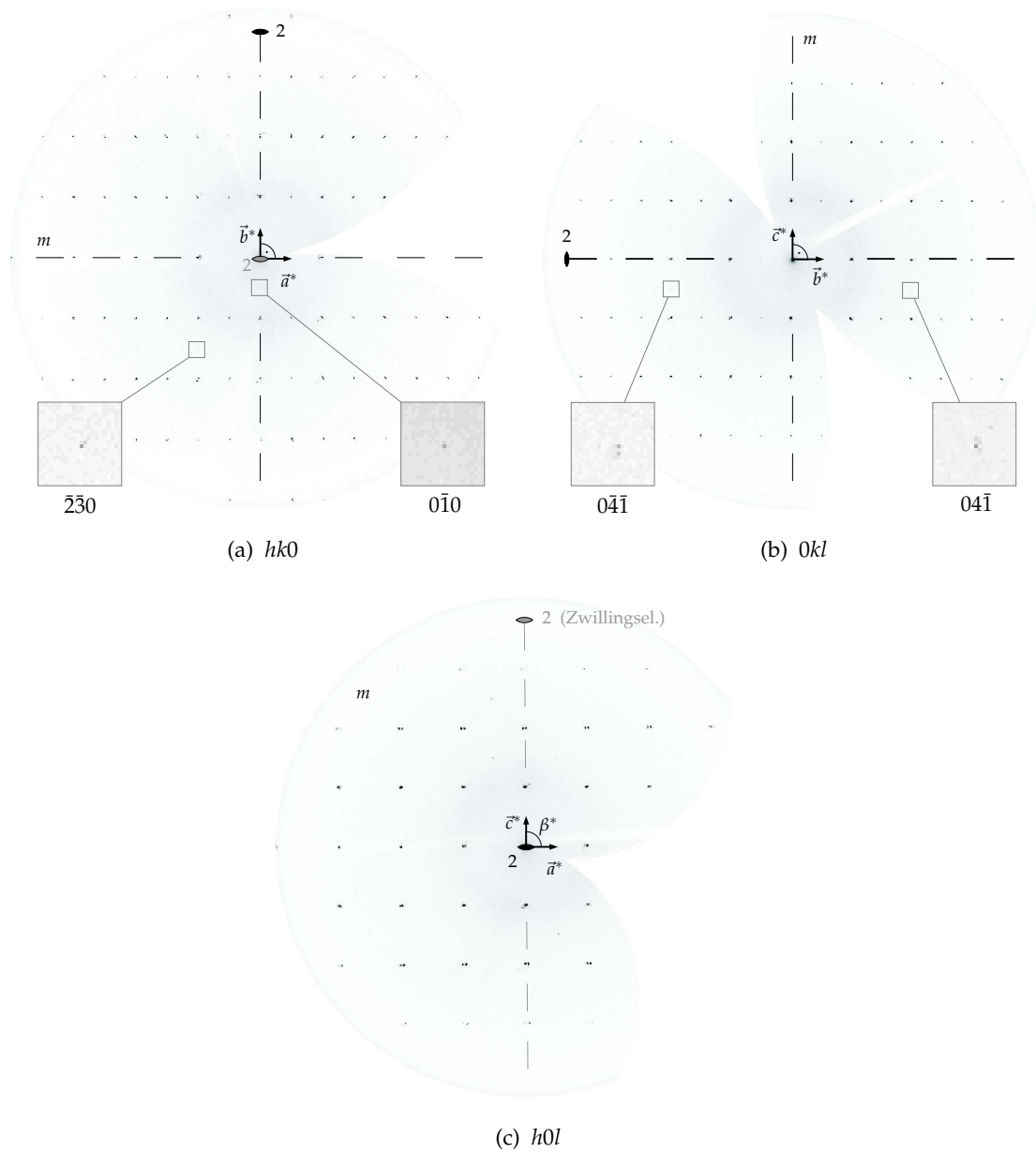


Abbildung 7.19: Rekonstruierte Schnitte durch den reziproken Raum der γ -Phase von $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$. Mit eingezeichnet sind Symmetrieelemente, die exakt in der Projektions-ebene liegen bzw. senkrecht darauf stehen (schwarz: LAUE-Symmetrie $2/m$, grau: Zwillingsselement).

\vec{b} mit Translationsrichtung $\vec{a} + \vec{c}$ verbunden (HERRMANN-MAUGUIN-Symbol .n.). Dadurch reduziert sich die Menge der potentiellen Raumgruppen auf Pn , $P2/n$ und $P2_1/n$.

Um zu entscheiden, ob eine Schraubenachse parallel zu \vec{b} vorliegt (HERRMANN-MAUGUIN-Symbol .2₁.), muss die *serielle* Reflexklasse $0k0$ untersucht werden, die im Falle einer Schraubenachse für $k = 2n + 1$ eine systematische Auslöschung aufweisen müsste. Wie bereits in Abb. 7.19a gezeigt wurde, findet sich an der Position $0\bar{1}0$ genau ein sehr schwacher Reflex, der diese systematische Auslöschung durchbricht. Bei der Untersuchung möglicher zonaler Auslöschungen war dieser Reflex nicht entscheidend, da eine ganze Reihe weiterer Reflexe potentielle systematische Auslöschungen klar ausschließen ließ. In diesem Fall ist dieser Reflex jedoch das einzige Indiz, das gegen das Vorhandensein einer zweizähligen Schraubenachse parallel zu \vec{b} spricht. Es gibt tatsächlich einige Hinweise darauf, dass dieses Intensitätsmaximum bei $0\bar{1}0$ keinen Reflex im üblichen Sinn darstellt.

Im einführenden Kapitel 2.3.2 wurden einige besondere Effekte bei der Röntgenbeugung aufgeführt, unter anderem der so genannte $\lambda/2$ -Effekt. Dadurch dass die Röntgenröhre mit einer ausreichend hohen Beschleunigungsspannung angeregt wurde (im vorliegenden Fall einer Molybdänröhre $U_B > 34 \text{ kV}$) tritt im erzeugten Röntgenspektrum mit geringem Intensitätsanteil $I_{\lambda/2}/I_\lambda$ auch die halbe Wellenlänge der eigentlichen Arbeitswellenlänge λ auf. Die Wellenlänge $\lambda/2$ erfüllt ebenso die Beugungsbedingung im Monochromator und kann diesen somit passieren. Im Beugungsbild verursacht diese Strahlung ein zusätzlich überlagertes Beugungsmuster, das aus dem Originalmuster durch Komprimierung um den Faktor 2 zum reziproken Ursprung hin entsteht (ableitbar aus der BRAGG-Gleichung Gl. 2.1, S. 13). Die Intensität dieses zusätzlichen Musters ist um den Faktor $I_{\lambda/2}/I_\lambda \ll 1$ schwächer als das Originalmuster. Im Beugungsbild sind daher nur besonders starke $\lambda/2$ -Reflexe sichtbar. Jedem solchen $\lambda/2$ -Reflex steht ein außerordentlich intensiver λ -Reflex beim doppelten Ortsvektor \vec{g}^* gegenüber. Gemäß diesem Zusammenhang ist es naheliegend, dass es sich bei dem Reflex $0\bar{1}0$ in Abb. 7.19a um den $\lambda/2$ -Reflex zu dem starken Reflex $0\bar{2}0$ handelt. Dementsprechend wird an dieser Position die systematische Auslöschung in $0k0$ für $k = 2n + 1$ (im Originalmuster) nicht durchbrochen.¹³

Die wahrscheinlichste Raumgruppe für die γ -Phase von $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ ist nach Analyse des reziproken Raums und unter der Annahme einer zweizähligen Schraubenachse parallel zu \vec{b} die Raumgruppe $P2_1/n$.

¹³ Bei der Vergrößerung der Position $0\bar{1}0$ aus Abb. 7.19a wurde der Kontrast gegenüber den restlichen Bildausschnitten erhöht, um das äußerst schwache Intensitätsmaximum sichtbar zu machen; in der Diskussion der Beugungsbilder sollte dieses Merkmal nicht unterschlagen werden. Für die anderen schwachen Intensitätsmaxima mit Koordinaten hkl liegen keine korrespondierenden starken Reflexe bei $2h\ 2k\ 2l$ vor – es handelt sich bei diesen offensichtlich nicht um $\lambda/2$ -Reflexe.

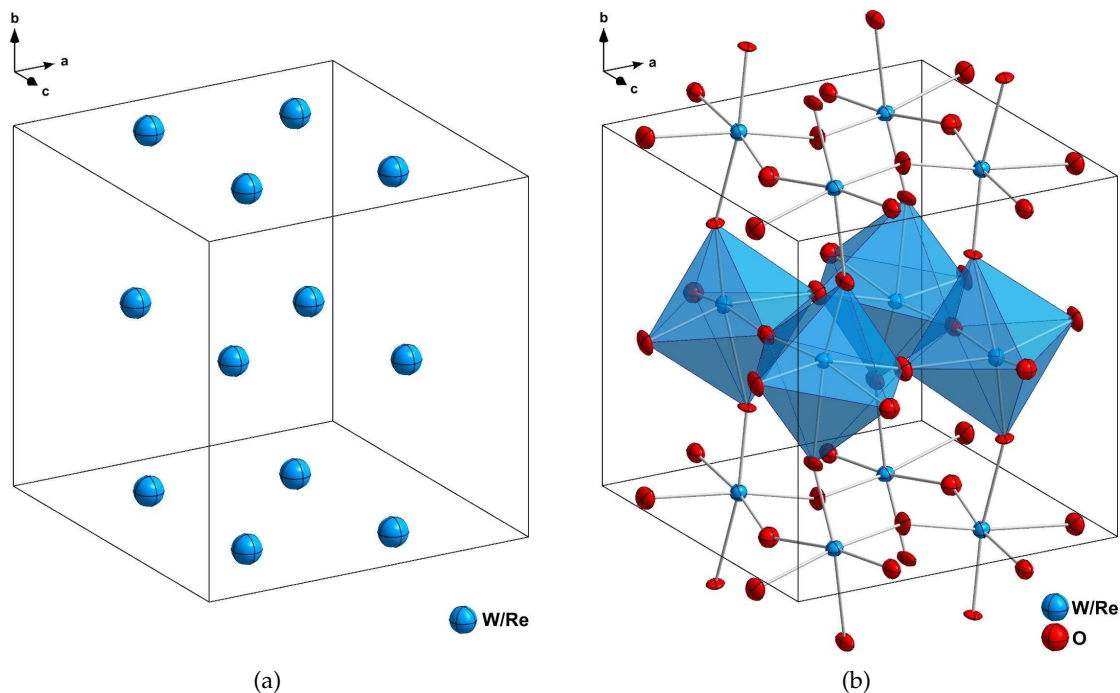


Abbildung 7.20: Strukturmodelle $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ γ -Phase: Wolfram/Rhenium-Positionen nach PATTERSON-Synthese (a) und finales Strukturmodell (b).

Strukturlösung

Als Ansatz zur Strukturlösung wurde die PATTERSON-Synthese gewählt. Wie bereits am Beispiel von Poly-MTO gezeigt werden konnte, eignet sich die Methode besonders bei Strukturen, deren Strukturfaktoren durch die Streubeiträge eines einzelnen schweren Elements dominiert werden – dies ist in unserem System Wolfram. Die Maxima der PATTERSON-Funktion für die gewählte Raumgruppe $P2_1/n$ lieferten sehr gute Startwerte der Wolfram/Rhenium-Positionen (SHELXS, SHELDRIK, 1997b) für die nachfolgenden Verfeinerungen und Differenz-FOURIER-Synthesen.

Für die Verfeinerung der Struktur in SHELXL (SHELDRIK, 1997a) wurde nun der vollständige Datensatz verwendet, der sowohl die Einzelreflexe von Individuum 1 und 2 als auch die überlagerten Reflexe umfasst.

Im Abschnitt über Verzwillingung (Kap. 3.2.2) wurden zwei unterschiedliche Ansätze diskutiert, die für die Behandlung von überlagerten Beugungsintensitäten in Zwillingskristallen in Frage kommen. Die erste Variante (Gl. 3.18a, S. 67) ist für relativ große Zwillingsdomänen im Vergleich zum Kohärenzvolumen anwendbar. Die zweite Variante (Gl. 3.18b) beschreibt die Überlagerung der Intensität, wenn die Domänen so klein

sind, dass die Streubeiträge benachbarter Domänen interferieren. SHELXL zerlegt die Intensität überlagerter Reflexe – wie die meisten Verfeinerungsprogramme – gemäß Gl. 3.18b, ohne Berücksichtigung möglicher Interferenz zwischen den Domänen. Ob dieses Verfahren auch für den $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ -Kristall angemessen ist, der sich aus sehr vielen, kleinvolumigen Zwillingsdomänen zusammensetzt (s. Abb. 4.4c, S. 86), oder ob es tatsächlich schon zu Interferenzen zwischen den Domänenbeiträgen kommt, soll im folgenden Exkurs analysiert werden.

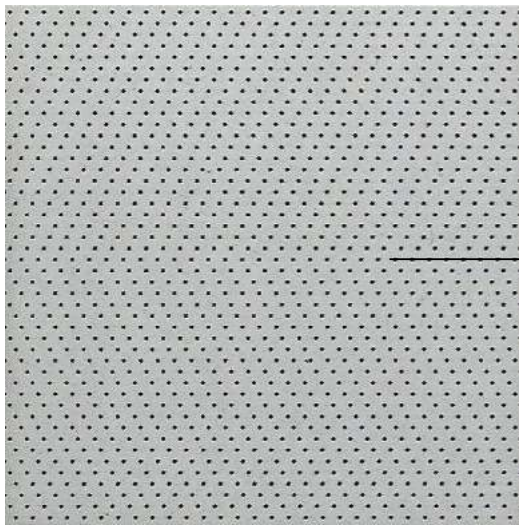
Exkurs:

Beschreibung der Reflexintensitäten im $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ -Zwilling

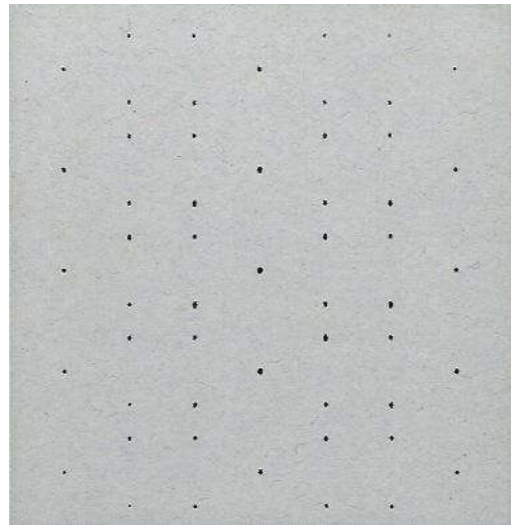
In der *least-square*-Routine der Verfeinerung werden die unabhängigen Einzelintensitäten $I_{c,1}$ und $I_{c,2}$ unter Berücksichtigung eines Gewichtungsfaktors α zu \tilde{I}_c summiert (vgl. Gl. 3.19/3.20, S. 68) und dieser Betrag an \tilde{I}_o angenähert. Der Gewichtungsfaktor α spielt die Rolle des Volumenanteils der beiden Domänen. Diese Methode nach JAMESON (PRATT *et al.*, 1971; JAMESON, 1982) gemäß Gl. 3.18b (S. 67) wurde in Kapitel 3.2.2 bereits ausführlich diskutiert. Dabei wurde insbesondere gezeigt, dass das Verfahren für kleine Domänenstrukturen im Verhältnis zur Größe des Kohärenzvolumens inadäquat ist. In diesem Grenzbereich interferiert die gestreute Strahlung verschiedener Domänen. Diesem Grenzfall wird eine bloße Addition der Intensitäten der jeweiligen Reflexe unterschiedlicher Domänen nicht mehr gerecht. Wie den REM-Aufnahmen (Abb. 4.4c, S. 86) zu entnehmen ist, liegen im Fall des $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ -Zwillings in der Tat mikroskopische Domänenschichten vor, die einen mittleren Abstand von 100–200 nm aufweisen, so dass eine Behandlung von Zwillingsintensitäten nach JAMESON zunächst fragwürdig ist.

Die entscheidenden mikroskopischen Verhältnisse im Kristall (Verhältnis Domänengröße / Größe Kohärenzvolumen) sind schwer abzuschätzen. Die Reflexprofile können jedoch Klarheit darüber verschaffen, ob es zu Interferenzen zwischen den Domänen kommt. Zur Verdeutlichung sind in Abbildung 7.21 zwei Beispiele gegeben. Während Teilbild a einen Zwilling behandelt, dessen Domänen zwei unendlich ausgedehnte Halbräume bilden, wird in Teilbild c ein Zwilling aus Domänen betrachtet, die eine Dicke von nur wenigen Netzebenen aufweisen. Im ersten Fall ist die Interferenz zwischen den Domänen vernachlässigbar, so dass eine Behandlung der Reflexintensitäten nach JAMESON korrekt ist. Das Beugungsbild zeigt eine Überlagerung der scharf definierten Reflexe der Einzeldomänen.

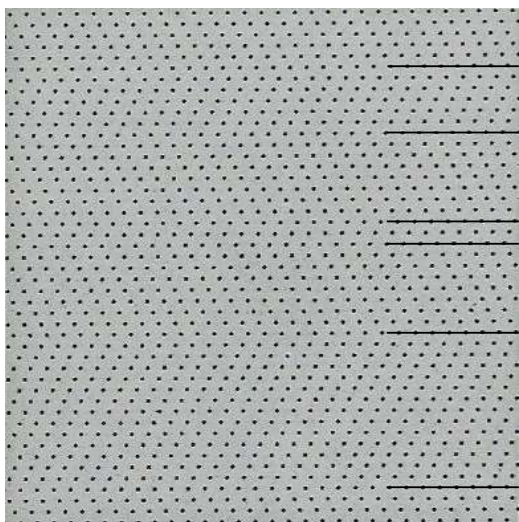
Im Fall des fein laminaren Zwillings (Teilbild c) findet das Streueignis nicht mehr nur an einer Domäne statt. Die Streubeiträge der unterschiedlichen Domänen interferieren miteinander. Für Reflexe aus Netzebenen, die



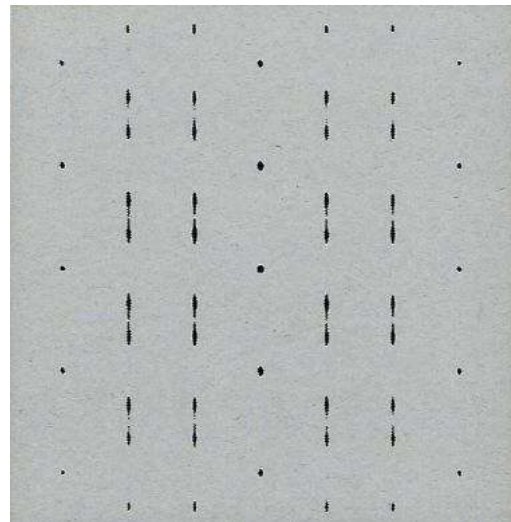
(a) Domänen groß (real)



(b) Domänen groß (reziprok)



(c) Domänen klein (real)



(d) Domänen klein (reziprok)

Abbildung 7.21: Zur Beziehung zwischen Domänengröße und Beugungsbild. Links dargestellt (a,c): Gitter eines partiell meroedrischen Zwillings, wie er in Abb. 3.2 (S. 58) vorgestellt wurde. Rechts dargestellt (b,d): zugehörige Beugungsbilder. In Teilbild a enthält der Zwilling nur zwei große Domänen (Zwillingsgrenze horizontal, mittig). Im Gegensatz dazu sind in Teilbild c viele eng liegende polysynthetische Schichtdomänen dargestellt (6 horizontale Zwillingsgrenzen). Dadurch werden hier Reflexe im Beugungsbild diffus elongiert. (HARBURN *et al.*, 1983; HAMMOND, 2001)

sich über die Zwillingsgrenze nicht periodisch fortsetzen, bedeutet das eine Reduzierung der Kohärenz. Die entsprechenden Reflexe sind stark verbreitert.¹⁴ Die anderen Gitterpunkte sind nicht betroffen. (Im vollständig meroedrischen Zwilling würden sich keine Profile verändern.) Im speziellen Fall aus Teilbild c wäre die Beschreibung der Reflexintensitäten als Summe von Einzelreflexen also fehlerhaft.

Da auch bei $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ ein nicht meroedrischer Zwilling vorliegt, geben auch hier die Reflexprofile Aufschluss darüber, ob die Breite der lamellaren Zwillingsdomänen bereits ausreichend dünn sind, um kooperativ zur Beugung beizutragen. Dann würde auch hier eine Reflexverbreiterung senkrecht zur Orientierung der Lamellen zu beobachten sein. Die scharf definierten Reflexe (s. Abb. 7.19) widerlegen jedoch diese Annahme. Eine Behandlung nach der JAMESON-Methode, wie sie in SHELXL (SHELDRICK, 1997a) integriert ist, erscheint damit sinnvoll.

Ausgehend von den Wolfram/Rhenium-Koordinaten der PATTERSON-Synthese konnten die Sauerstoff-Positionen durch Differenz-FOURIER-Synthese bestimmt werden. Ihre verbrückende Lage zwischen den Metall-Positionen weicht jedoch signifikant vom idealen ReO_3 -Typ ab, wo Sauerstoff-Atome exakt auf den Kantenmitten der kubischen Elementarzelle liegen. In $\gamma\text{-Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ liegen also stark verzerrte $\{\text{MO}_6\}$ -Oktaeder vor. Die atomaren Auslenkungsparameter der Metallatome konnten anisotrop verfeinert werden, auch bei den Sauerstoff-Atomen gelang dies mit Ausnahme eines Atoms (O6). Die verfeinerten Parameterwerte können dem Tabellenwerk von Anhang A.3 entnommen werden.

Eine sorgfältige Betrachtung der verfeinerten Parameter zeigt, dass mit diesem Niveau der Verfeinerung die Qualität des Datensatzes voll ausgeschöpft ist. Die anisotropen ADPs am Wolfram erscheinen sehr sinnvoll (Abb. 7.22a): Die Auslenkungen sind viel geringer als bei den Sauerstoffen – hier spiegelt sich die hohe Masse der Metalle wider ($m_{\text{W}} = 183.84(1)$ u, $m_{\text{Re}} = 186.207(1)$ u, $m_{\text{O}} = 15.9994(3)$ u). Die Richtungen der Auslenkung sind relativ isotrop verteilt, da das Metallatom gleichmäßig von allen Seiten durch Bindungen fixiert ist. Für die Sauerstoffatome wird aufgrund der linearen Bindungsgeometrie eine dominierende Auslenkung senkrecht zur Bindungsachse erwartet. Eine Auslenkung entlang der Bindung, wie bei Atom O5, ist jedoch nicht plausibel. Ebenso erscheinen einige Sauerstoff-ADPs sehr flach im Vergleich zu den Auslenkungen am Metall (vgl. Atom O3). Diese Verfeinerung zeichnet sich durch mäßige R -Werte von $R_1 = 0.13$ bzw. $R_{w2} = 0.32$ aus. Insbesondere die sehr hohen Extrema der Restelektronendichte (vgl. Gl. 2.35, S. 27) von $+14.2 \text{ e}/\text{\AA}^3$ bzw. $-12.2 \text{ e}/\text{\AA}^3$ nahe der Metallpositionen erscheinen nicht akzeptabel, auch wenn in der Nähe so schwerer Ato-

¹⁴ Dies ist mit dem Beugungsbild dünner Schichten vergleichbar: Die Reflexe verformen sich zu Stäben. (Vgl. Abb. 2.7, S. 26, bzw. keramisches MTO, Kap. 5.3.)

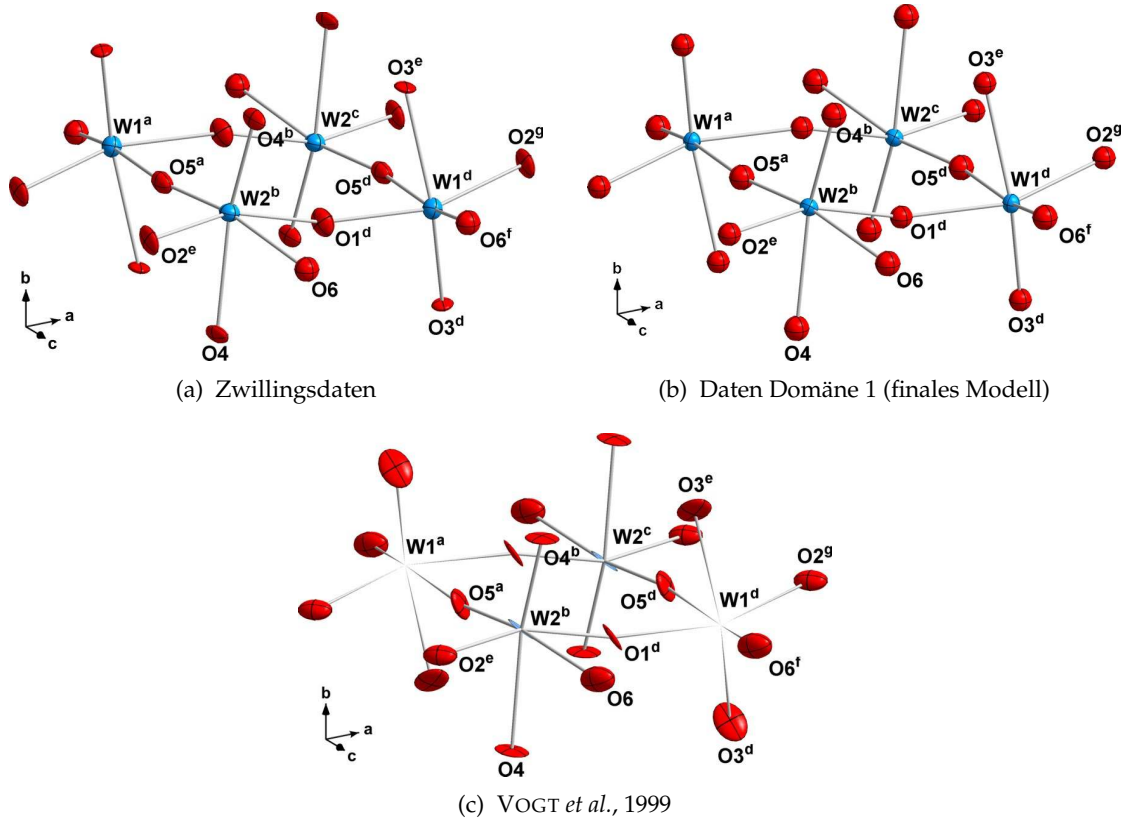


Abbildung 7.22: Vergleich der Strukturmodelle von $\gamma\text{-Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ basierend auf dem kompletten Zwillingsdatensatz (a) bzw. auf den Einzeldaten der Domäne 1 (b) mit dem bisher besten Modell für $\gamma\text{-WO}_3$ aus Neutronen-Pulverdaten (VOGT *et al.*, 1999) (c).

(Symmetrieeerzeugte Atome: $^a(\bar{x}+\frac{1}{2}, y+\frac{1}{2}, \bar{z}+\frac{1}{2})$, $^b(\bar{x}+\frac{1}{2}, y+\frac{1}{2}, \bar{z}+\frac{3}{2})$, $^c(x+\frac{1}{2}, \bar{y}+\frac{1}{2}, z-\frac{1}{2})$, $^d(x+\frac{1}{2}, \bar{y}+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2})$, $^e(\bar{x}+1, \bar{y}+1, \bar{z}+1)$, $^f(\bar{x}+1, \bar{y}+1, \bar{z}+2)$, $^g(\bar{x}+2, \bar{y}+1, \bar{z}+1)$.)

me ($Z_{\text{Re}} = 75$, $Z_{\text{W}} = 74$) grundsätzlich mit erhöhten Restelektronendichten zu rechnen ist.

Weiter wurde als Verhältnis der Volumenanteile der Domänen ein Zwillingungsverhältnis von $\alpha_1/\alpha_2 = 0.873(1)/0.127(1) = 6.87(6)$ ermittelt. In dem untersuchten Kristallsplitter liegen offensichtlich keine statistischen Verhältnisse vor, die zu einer Gleichverteilung der Volumenanteile führen würden. Es sind demnach nur sehr wenige Domänen in dem sehr kleinen Fragment vorhanden. Aus dieser Beobachtung lässt sich eine weitere Möglichkeit ableiten, die Verfeinerung zu optimieren:

In einem letzten Schritt wurde die Verfeinerung allein auf die Daten der Majoritätsdomäne 1 aufgesetzt, es wurden also nur die separat auflösbaren Reflexe dieser Domäne verwendet. Da nun ein herkömmlicher Datensatz mit nur einem Individuum ausgewertet wurde, konnten die Daten gemittelt werden. Von der guten Qualität dieses Datensatzes zeugt der niedrige R -Wert der Mittelung $R_{\text{int}} = 0.055$ (Daten beschnitten auf $\sin \theta_{hkl} / \lambda \leq 0.70$). Durch die Verfeinerung ergaben sich schließlich schlüssige Verfeinerungsparameter (Abb. 7.22b) bei deutlich besseren Gütekriterien $R_1 = 0.053$ bzw. $R_{w2} = 0.10$. Auch die Restelektronendichte reduzierte sich auf sehr gute Werte von $+2.66 \text{ e}/\text{\AA}^3$ bzw. $-2.04 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Die Geometrie hat sich gegenüber dem Strukturmodell aus dem vollständigen Zwillingensdatensatz, das als Startmodell der Verfeinerung diente, qualitativ nicht verändert: Dies zeigen die geringfügigen Abweichungen der Atomkoordinaten (A.21/A.22, tabelliert in Anh. A.3), ausgewählter Bindungslängen (A.25/A.26) und -winkel (A.27/A.28), die im Prozentbereich liegen. Die ADPs am Metall sind nun noch etwas kleiner und gleichförmiger. Die Auslenkungsparameter der Sauerstoffe wurden diesmal einheitlich isotrop verfeinert, was der Qualität des Datensatzes angemessen erscheint. Sie weisen dabei trotz unabhängiger Verfeinerung sehr ähnliche Auslenkungen auf. Insgesamt ergibt sich für dieses endgültige Strukturmodell von $\gamma\text{-Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ ein sehr konsistentes Bild.

Eine Verfeinerung des Besetzungsverhältnisses zwischen Rhenium und Wolfram war nicht möglich. Zum einen unterscheiden sich die Streufaktoren zwischen Rhenium und Wolfram nur gering ($Z_{\text{Re}}/Z_{\text{W}} = 75/74$), zum anderen liegt der erwartete Rhenium-Anteil nach ICP-Untersuchungen bei nur etwa 2 %. Im finalen Modell wurden Rhenium-Atome deshalb auf die Positionen des Wolfram mit einer Besetzung von 0.02 fixiert. Im Rahmen der Verfeinerung wurde auch eine empirische, isotrope Extinktionskorrektur (vgl. Kap. 2.3.2, S. 32) durchgeführt. Der winkelabhängige Beitrag der Extinktion zum Gesamtskalierungsfaktor s ist allerdings vernachlässigbar gering ($s = [1 + x \cdot I_{\text{c},hkl}^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$, mit $x = 3.5(4) \times 10^{-6}$).

Die Reihenfolge, in der die Datensätze ausgewertet wurden, ist trotz der deutlich besseren Ergebnisse bei der Einschränkung auf die Daten der Domäne 1 von entscheidender Bedeutung. Es darf nicht übersehen werden, dass bei den isolierten Daten der Domäne 1 sämtliche überlappende Reflexe fehlen. Aufgrund der speziellen Ausrichtung des Zwillingselements, charakteristisch für einen Zwilling, fehlen hier gerade alle Reflexe der $hk0$ -Ebene (vgl. Abb. 7.17a, S. 208). Neben den Reflexen mit $l = 0$ sind auch

Reflexe mit kleinem l entsprechend selten isoliert vorhanden. Die Reflexverteilung in den beiden verwendeten Datensätzen ist in Abb. A.1 im Anhang (S. 286) anschaulich aufbereitet. Da bei der Verwendung des eingeschränkten Datensatzes von Domäne 1 also systematisch eine ganze Reflexklasse fehlt, kann nicht ausgeschlossen werden, dass diese essentiell für die Lösung der korrekten Struktur ist. Bei der angewandten Methode wurde die Struktur zunächst mit den vollständigen Daten gelöst und anschließend mit einem Teildatensatz höherer Qualität weiter verfeinert. Da sich dabei die Struktur qualitativ nicht mehr verändert hat und zugleich sehr gute R -Werte erreicht wurden, kann man davon ausgehen, dass sich die Strukturverfeinerung dem korrekten lokale Minimum angenähert hat. Dass die Daten der Domäne 2 offensichtlich deutlich niedrigere Qualität aufweisen,¹⁵ mag darauf zurückzuführen sein, dass es sich hierbei nur um eine kleine Minoritätsdomäne im untersuchten Kristallfragment handelt. Weitere technische Details zur Verfeinerung finden sich ebenfalls im Anhang A.3.

Wie hoch die Qualität der Messung, des Datensatzes und des daraus abgeleiteten Strukturmodells von $\gamma\text{-Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ tatsächlich einzuschätzen ist, verdeutlicht der Vergleich unseres Ausgangs- bzw. finalen Modells ($P2_1/n$, Abb. 7.22b,a, S. 219) mit einem Strukturmodell von $\gamma\text{-WO}_3$ ($P2_1/n$, Abb. 7.22c), das auf Neutronen-Pulverdiffraktion beruht. Dieses stellt nach Wissen des Autors das bis heute beste Strukturmodell in der *Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)* für die γ -Phase von WO_3 dar. Das Modell umfasst zwar komplett anisotrope Auslenkungsparameter, diese zeigen allerdings wenig sinnvolle Schwingungsellipsoide. Im Fall der Wolfram-Atome nehmen die ADPs sogar negative Werte an. Offensichtlich liefern die Einkristalldaten von dotiertem $\gamma\text{-WO}_3$ verlässlichere Strukturparameter als Neutronen-Pulverdaten von $\gamma\text{-WO}_3$.

Wesentliche Strukturmerkmale von $\gamma\text{-Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ werden auch in Kapitel 6.2 und 6.3 im Rahmen eines Vergleichs mit weiteren oktaedrisch koordinierten d^0 -Metalloxid-Systemen erörtert. Einer eingehenden Diskussion der verschiedenen strukturellen Phasen von dotiertem und undotiertem WO_3 widmet sich außerdem Kapitel 7.5.

¹⁵ Eine zu Domäne 1 analoge Mittelung der separierten Reflexdaten von Domäne 2 liefert einen Wert $R_{\text{int}} = 0.19$.

7.4 $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$: ε -Phase

Messungen des elektrischen Widerstands und der spezifischen Wärme an $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ (Kap. 7.2) postulieren einen Phasenübergang der γ -Phase zu tiefen Temperaturen. Diese Tieftemperaturphase, deren Struktur sich das aktuelle Kapitel widmet, wurde $\varepsilon\text{-Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ genannt – in Analogie zur ε -Phase von WO_3 (Phasendiagramm Abb. 7.29, S. 240, und 7.32, S. 248), zu der sich sehr große Ähnlichkeiten zeigen werden (s. folgendes Kap. 7.5).

Zur Strukturbestimmung in der ε -Phase wurde der verzwillingte Einkristall Röntgenmessungen bei 235 K und 6 K unterzogen (HUBER-Vierkreisdiffraktometer, Drehanode BRUKER FR591, Flächendetektor MAR 345). Für die Untersuchung bei $T = 235$ K konnte der Kristall in einer Glaskapillare im offenen Stickstoffstrom gekühlt werden; die Messung bei $T = 6$ K erforderte zur Kühlung jedoch eine Displex-Einheit. Der Kristall befindet sich bei dieser Technik in einem Vakuum und wird über Leitfett thermisch an eine Metallnadel angekoppelt. Die Anbringung erfolgt so, dass der Röntgenstrahl nur den Kristall, nicht aber die Nadel erfasst. Die Vakuum-Kammer wird durch zwei Beryllium-Hauben eingefasst, die den Kristall zugleich vor thermischer Einstrahlung schützen. Die Beryllium-Hauben sind für Röntgenstrahlung relativ gut durchlässig ($Z_{\text{Be}} = 4$, $\rho_{\text{Be}} = 1.848 \text{ g/cm}^3$). Die dennoch unvermeidbaren Artefakte, die durch die Streuung am Beryllium in Form von Beugungsringen verursacht werden, können durch ein spezielles Verfahren korrigiert werden, bevor die Integration der Reflexe erfolgt (Details s. Anh. A.4).

Bereits die Strukturuntersuchungen an der γ -Phase von $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ erwiesen sich als besonders aufwendig, bedingt durch die Zwillingsproblematik. Im Fall der ε -Phase ist die Strukturlösung noch schwieriger. Für die analoge Phase $\varepsilon\text{-WO}_3$ konnten 1976 durch Röntgenbeugung an Pulver lediglich die Wolfram-Lagen ermittelt werden (SALJE, 1976), eine Bestimmung der Sauerstoff-Positionen gelang erst 1997 durch Neutronenbeugung an Pulver (SALJE *et al.*, 1997). Die zunächst durchgeführte Messung am Rhenium-dotierten Einkristall bei 235 K ermöglichte noch keine Strukturlösung. Daher wurde die Probe bei 6 K vermessen, um eine drastische Reduzierung der thermischen Auslenkung der Atome zu erreichen. Aufgrund der hohen Pseudosymmetrie des Systems wirken sich thermische Schwingungen bei der höheren Temperatur von 235 K offensichtlich zu ungünstig für eine Strukturlösung aus. Zudem liegt die Messtemperatur von 235 K noch sehr nahe an den Phasenübergängen, die im elektrischen Widerstand und der spezifischen Wärme identifiziert werden konnten (Abb. 7.10, S. 195, u. 7.12, S. 198). (In Kap. 7.5 wird außerdem die Möglichkeit einer zusätzlichen δ -Phase erörtert.)

Eine Indizierung der Zelle von $\varepsilon\text{-Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ für die Absorptionskorrektur konnte bereits mit den Messdaten bei 235 K erfolgen. Durch analoge Verfahren zur Zellbestimmung wie im vorherigen Kapitel 7.3 wurden zwei Domänen mit derselben Metrik gefunden. Dabei ergab sich für $\varepsilon\text{-Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ bei 235 K eine monokline Zelle mit den Zellparametern $a = 5.2766(5) \text{ \AA}$, $b = 5.1617(5) \text{ \AA}$, $c = 7.6751(5) \text{ \AA}$ und $\beta = 91.688(5)^\circ$. Bei

der zweiten Messung bei 6 K fanden sich wiederum zwei Domänen mit gleichen Zellkonstanten, die mit denen bei 235 K bis auf eine geringfügige Verkürzung übereinstimmen: $a = 5.2764(5) \text{ \AA}$, $b = 5.1563(5) \text{ \AA}$, $c = 7.6653(5) \text{ \AA}$ und $\beta = 91.747(4)^\circ$. Für die Zellvolumina ergibt sich ein Verhältnis von $V(235 \text{ K})/V(6 \text{ K}) = 208.95(3) \text{ \AA}^3/208.45(3) \text{ \AA}^3$, das der thermischen Kontraktion zugeschrieben werden kann. Daraus lässt sich schließen, dass im Temperaturintervall von 6 K bis 235 K durchgehend die ε -Phase vorliegt.¹⁶ Dies stimmt mit den temperaturabhängigen Messungen des elektrischen Widerstands $\rho(T)$, der spezifischen Wärme $c_p(T)$ und der magnetischen Suszeptibilität $\chi(T)$ überein, die keine Hinweise auf weitere Übergänge liefern (Kap. 7.2, S. 194f). Analog wird auch bei WO_3 beobachtet, dass in dem gesamten Temperaturintervall nur die Phase $\varepsilon\text{-WO}_3$ vorliegt (SALJE *et al.*, 1997). Die für $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ gefundenen Zellkonstanten sind denen der undotierten $\varepsilon\text{-WO}_3$ -Phase sehr ähnlich, die SALJE *et al.* durch Neutronen-Pulverbeugung ermittelt haben: $T = 230 \text{ K}$: $a = 5.27770(1) \text{ \AA}$, $b = 5.16185(1) \text{ \AA}$, $c = 7.67495(1) \text{ \AA}$, $\beta = 91.6824(2)^\circ$ bzw. $T = 5 \text{ K}$: $a = 5.27710(1) \text{ \AA}$, $b = 5.15541(1) \text{ \AA}$, $c = 7.66297(1) \text{ \AA}$, $\beta = 91.7592(2)^\circ$.

7.4.1 Bestimmung der Zwillingsdomänen

Für eine aussagekräftige Analyse der Phasenübergänge in $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ ist es wichtig, dass die Beugungsexperimente zu den verschiedenen Phasen ohne Reorientierung des Kristalls erfolgen. Nur so kann empirisch nachgewiesen werden, in welcher Orientierung die Zellen beim Übergang der verschiedenen Phasen auseinander hervorgehen. Die Literatur beschreibt im Fall von WO_3 lediglich, wie die Phasen in einzelnen Arbeiten aufgedeckt wurden. Die Zuordnung zu einem gemeinsamen Stammbaum erfolgte ausschließlich anhand von Symmetrieüberlegungen unter Postulation eines schrittweisen Symmetrieabbaus (BOCK und MÜLLER, 2002a). Dieses Vorgehen hat möglicherweise zu einem falschen Bild der Phasenübergänge in WO_3 geführt (vgl. anschließende Diskussion, Kap. 7.5).

So wurden hier die Messungen an $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ nacheinander bei 400 K, 275 K und 235 K in einer Sequenz durchgeführt (offener Stickstoffstrom), ohne die Orientierung des Kristalls auf dem Goniometer zu verändern (HUBER-Vierkreisdiffraktometer). Dadurch kann die gegenseitige Lage der Elementarzellen der Phasen eindeutig bestimmt werden. Dies mag für die meisten Phasenübergänge trivial sein. Im vorliegenden Fall sind sich die Zellparameter allerdings sehr ähnlich, da eine pseudokubische Symmetrie vorliegt. Die korrekte Ausrichtung zweier Zellen von ineinander übergehenden Phasen kann deshalb nicht allein durch metrische Kriterien bestimmt werden.

Insbesondere kommt hinzu, dass sowohl beim System $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ als auch beim Referenzsystem WO_3 die ε -Phase ($P2_1/c$) im Vergleich zur δ -Phase ($P\bar{1}$) eine höhe-

¹⁶ Alle beobachteten $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ -Phasen unterscheiden sich in ihren Gitterkonstanten nur sehr wenig. Dennoch sind die Abweichungen so signifikant, dass die einzelnen Phasen klar voneinander unterschieden werden können. Gleiches gilt für die WO_3 -Phasen.

re Symmetrie besitzt. Aufgrund von Gruppe-Untergruppe-Beziehungen dürfte daher ein Phasenübergang $\delta \rightarrow \varepsilon$ unter Abkühlen gar nicht möglich sein (s. WO_3 -Symmetrieabbau, Abb. 7.29, sowie BOCK und MÜLLER, 2002a). Eine detaillierte Diskussion dieser Problematik findet in Kapitel 7.5 statt, das sich speziell mit diesem Thema auseinander setzt. Letztendlich ist die gegenseitige Ausrichtung der Zellen von γ -, δ - und ε -Phase in WO_3 nicht eindeutig geklärt; mit den gleichen Zuordnungsproblemen ist auch bei $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ zu rechnen.

Informationen über die gegenseitige Lage der γ - und der ε -Zelle sind ferner erforderlich, um eine Absorptionskorrektur für die Daten der ε -Phase durchführen zu können: Die gegenseitige Orientierung wird für die korrekte Übertragung der Kristallflächenindizierung auf die ε -Phase benötigt. Die Indizierung der Flächen in der ε -Phase ist wiederum für eine präzise Absorptionskorrektur und damit für die Strukturlösung der ε -Phase erforderlich. Aufgrund des geschlossenen Messaufbaus für tiefe Temperaturen können die Kristallflächen für die ε -Phase nicht direkt vermessen werden.

Um nun die gegenseitige Orientierung der unterschiedlichen Phasen empirisch zu ermitteln, wurden folgende Schritte durchgeführt: Die gefundenen Zellen der Zwillingsdomänen beider Phasen γ und ε wurden in ein gemeinsames dreidimensionales reziprokes Koordinatensystem projiziert. Da sich die Kristallstruktur beim Übergang von der einen zur anderen Phase nur relativ wenig ändert, können sehr einfache, ganzzahlige Transformationsmatrizen abgelesen werden, die die Zellen ineinander überführen.¹⁷ Die ermittelten Transformationsmatrizen für die Zellen der γ - und ε -Phase, sowie der jeweils gefundenen Domänen sind im Folgenden aufgeführt:¹⁸

$$\begin{pmatrix} a^* \\ b^* \\ c^* \end{pmatrix}_{\varepsilon 1} = \begin{pmatrix} -1 & -1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a^* \\ b^* \\ c^* \end{pmatrix}_{\gamma 1} \quad (7.5)$$

$$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{\varepsilon 1} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{\gamma 1} \quad (7.6)$$

¹⁷ Eine exakte Transformationsmatrix aufzustellen, die auch eine Deformation und Rotation der Zellen beschreibt, die über eine ganzzahlige Darstellung hinausgeht, macht an dieser Stelle keinen Sinn. Wichtig ist hier nur die *eindeutige* Zuordnung, die auch eine Zuordnung einzelner Atome in beiden Phasen erlaubt. (Vgl. hierzu auch Angaben bei Symmetriestammbäumen, AROYO *et al.*, 2006; BOCK und MÜLLER, 2002a,b; HAHN und LOOIJENGA-VOS, 2002.)

¹⁸ Griechische Buchstaben kennzeichnen die Phase, arabische Ziffern die Zwillingsdomäne.

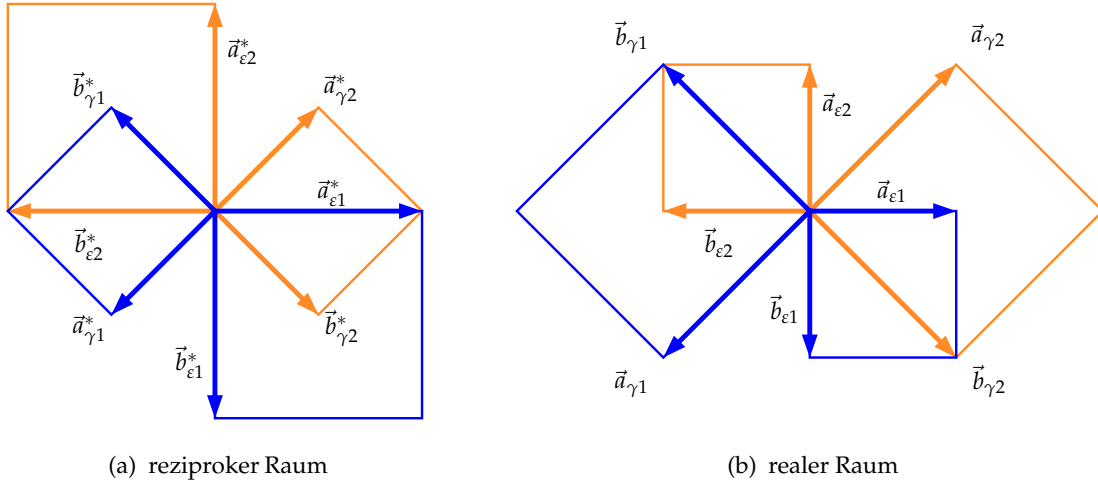


Abbildung 7.23: Gegenseitige Lage der Zellen in der γ - und ε -Phase von $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ mit Blickrichtung entlang der gemeinsamen \vec{c} - bzw. \vec{c}^* -Achse. Die Vektoren \vec{c}/\vec{c}^* sind als rechtshändiges Koordinatensystem zu ergänzen. Zur Übersichtlichkeit wurden Verzerrungen nicht berücksichtigt, die durch die monoklinen Winkel und leicht unterschiedliche Zellkonstanten a^*, b^* zustande kommen. Diese führen wie bei der γ -Phase zu aufgespaltenen Reflexpaaren (vgl. Abb. 7.15, S. 204, u. Abb. 7.25).

$$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{\gamma 2} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{\gamma 1} \quad (7.7)$$

$$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{\varepsilon 2} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{\varepsilon 1} \quad (7.8)$$

Die Zwillingsvorschrift der ε -Phase Gl. 7.8 wurde zusätzlich noch einmal *numerisch* ermittelt, unabhängig von der Analyse der gemeinsamen Projektion der Domänen im reziproken Raum. Mit Hilfe des Programmpakets COLLECT (HOOFT, 2004) wurden die beiden Zellen verglichen, um eine Symmetrieoperation aufzudecken, die die Zellen ineinander überführt. Bei den Zellen von $\varepsilon\text{-Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ wurde als Zwillingsgesetz eine Rotationsachse entdeckt, die entlang des reziproken Vektors $(hkl) = (1\bar{1}0)$ verläuft. Die Achse ist zweizählig ($\varphi = 180.000^\circ$) und bildet die beiden Domänen präzise aufeinander ab (*figure of merit* = 0.000). (Im Detail wurden zunächst zwei Gitter und die damit verbundenen Zellen im Datensatz der reziproken Reflexkoordinaten identifiziert.

Anschließend wurde numerisch festgestellt, dass die Metrik im Rahmen der Bestimmungsgenauigkeit in beiden Zellen identisch ist. Zuletzt wurde das Zwillingsgesetz ermittelt.)

Gl. 7.5 stellt die Transformation zwischen den reziproken Zellen der γ - und der neuen ε -Phase dar (jeweils Zelle 1). Für die realen Zellen gilt die Transformationsvorschrift Gl. 7.6. Die reziproke ε -Zelle ist in der \vec{a}^*, \vec{b}^* -Fläche verdoppelt, dadurch ergibt sich eine Halbierung des Zellvolumens im realen Raum. Gl. 7.7 gibt das Zwillingsgesetz in der γ -Phase an, in der neuen ε -Phase wurde als Zwillingsgesetz die Matrix der Gl. 7.8 gefunden. Die Projektion der gefundenen Zellen im reziproken und realen Raum sind in Abb. 7.23 noch einmal dargestellt (Blickrichtung entlang der gemeinsamen \vec{c} - bzw. \vec{c}^* -Achse). Erstaunlicherweise sind die gefundenen Zwillingsachsen für die γ - und die ε -Phase in ihrer räumlichen Ausrichtung nicht identisch. Diese zunächst paradoxe Erscheinung wird in Kapitel 7.5 eingehend diskutiert.

So wie die Transformationsmatrizen Gl. 7.5–7.8 in der exakten Form nur annähernd ganzzahlige Verhältnisse enthalten, weichen auch die tatsächlichen Aufnahmen des reziproken Raums etwas von der vereinfachten Darstellung Abb. 7.23a ab. Der rekonstruierte $hk0$ -Schnitt in Abbildung 7.25 weist daher eine „Aufspaltung“ von Reflexen auf. Dies lässt sich dadurch erklären, dass monokline Zellen vorliegen, die sich durch einen monoklinen Winkel $\beta^* < 90^\circ$ und geringfügig unterschiedliche Kantenlängen auszeichnen. Dieses Phänomen wird anhand eines Schemas in Abbildung 7.26 erläutert.

7.4.2 Strukturbestimmung

Absorptionskorrektur

Maßgeblich für die Absorption sind nur die elementare Zusammensetzung, die Stoffmenge und die Abmessungen des Kristalls. Da der Einfluss der Absorption bei der ε -Phase also genauso stark wie in der γ -Phase ist, muss auch hier auf eine entsprechende Absorptionskorrektur Wert gelegt werden. Mit Hilfe der Orientierung der Zellen der γ -Phase zu den Zellen der ε -Phase (Gl. 7.5) kann die Indizierung der Kristallflächen auf die neue Phase übertragen werden (vgl. Tab. 7.1). Die Flächenindizes bezüglich der ε -Phase beziehen sich in der Tabelle zunächst auf die Zellen, die bei 235 K gefunden wurden.

Die gegenseitige Orientierung der Zellen der ε -Phase zu den Zellen der γ -Phase konnte eindeutig abgeleitet werden, da die Messungen für beide Phasen nacheinander durchgeführt wurden, ohne dass der Kristall auf dem Goniometerkopf bewegt wurde. Für die entscheidende Messung der ε -Phase bei 6 K wurde eine geschlossene Displex-Kühlvorrichtung eingesetzt, für die der Kristall neu appliziert werden musste. Auch die Zellen waren dementsprechend noch einmal zu ermitteln. Wenn bei der Definition der beiden Zellen Freiheitsgrade bestehen, kann es sein, dass bei 6 K nicht die identischen Zellen wie bei 235 K gefunden wurden. Bevor nun die Flächenindizierung aus

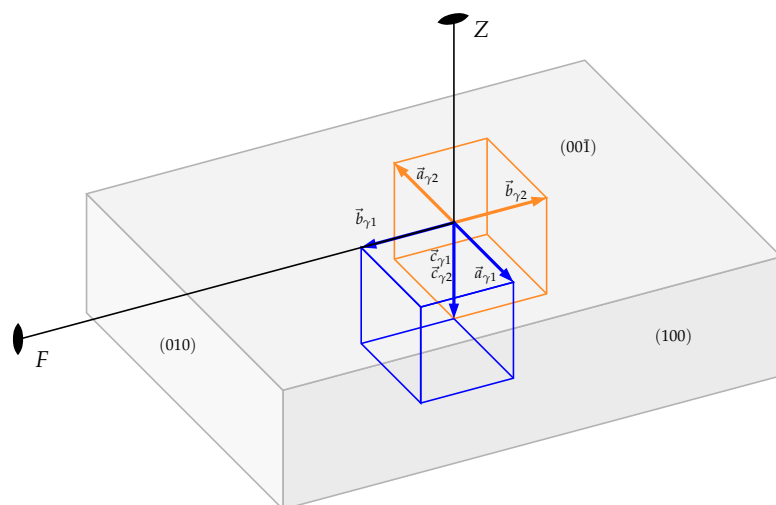
Fläche (γ)	(ε , Var. a)	(ε , Var. b)	Distanz [mm]
(001)	(001)	(00 $\bar{1}$)	0.018
(00 $\bar{1}$)	(00 $\bar{1}$)	(001)	0.020
(010)	($\bar{1}\bar{1}0$)	($1\bar{1}0$)	0.026
(0 $\bar{1}0$)	(110)	($\bar{1}10$)	0.026
(100)	($\bar{1}10$)	(110)	0.006
($\bar{1}00$)	($1\bar{1}0$)	($\bar{1}\bar{1}0$)	0.006

Tabelle 7.1: Flächenindizierung des $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ -Kristalls in der γ - und ε -Phase. Die Variante a entspricht der Messung bei 235 K, für die Messung bei 6 K könnte auch Variante b in Frage kommen (vgl. Erläuterungen im Text).

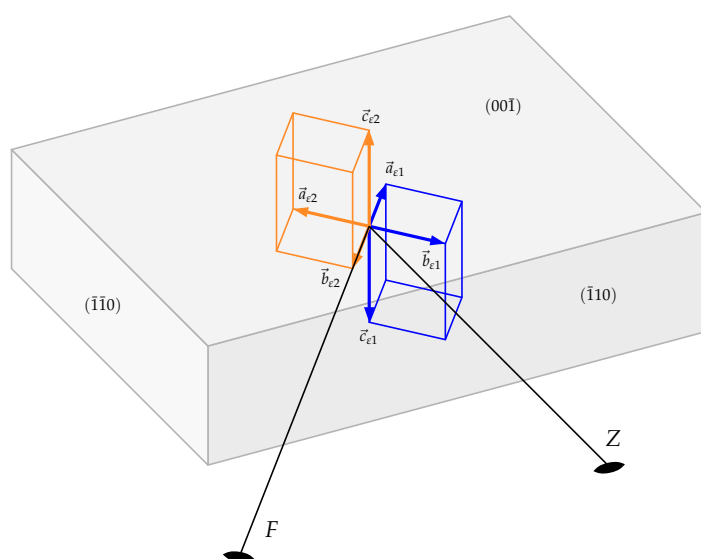
Tab. 7.1 auch der ε -Phase bei 6 K zugeordnet wird, muss geklärt werden, ob vorhandene Freiheitsgrade bei der Definition der ε -Zellen kritisch sind:

1. Zunächst gibt es zwei Möglichkeiten, die beiden Zwillingsdomänen zu nummerieren. Durch die Anwendung des Zwillingsgesetzes Gl. 7.8 werden die Flächenindizes auf die andere Zwillingsdomäne bezogen. Die Absorptionskorrektur wird durch diese Vertauschung nicht beeinflusst, da die äußere Kristallform symmetrisch bezüglich des Zwillingselements ist (vgl. Abb. 7.24b).
2. Bei der Aufstellung einer Zelle für ein monoklines Gitter existiert ein weiterer Freiheitsgrad. Es gibt genau zwei Möglichkeiten, rechtshändige Systeme mit denselben Zellkonstanten für ein und dasselbe monokline Gitter aufzustellen. Diese sind zueinander symmetrisch bezüglich der zweizähligen Achse $2||b^*$ mit der Transformationsvorschrift $(hkl) \rightarrow (\bar{h}k\bar{l})$. Unter dieser Transformation der Flächenindizierung nach Tab. 7.1 ändert sich auch die Absorptionskorrektur, da der Kristall durch die Rotation nicht wieder auf sich selbst abgebildet wird (vgl. Abb. 7.24b).

Nach diesen Überlegungen führen also die Freiheitsgrade bei der Definition der Zellen bei 235 K und 6 K dazu, dass es zwei mögliche Varianten der Flächenindizierung gibt (vgl. Punkt 2), von denen jedoch nur eine zu einer erfolgreichen Absorptionskorrektur führen wird. Welche Variante die richtige ist, lässt sich nur empirisch ermitteln. Es wurden daher beide Varianten der Flächenindizierung einer Absorptionskorrektur zugrunde gelegt, und die Ergebnisse anhand von R_{int} -Werten der Daten, die isoliert einer Domäne zugeordnet werden konnten, bewertet. Wie Tabelle 7.2 recht eindeutig zeigt, scheint nur in der Variante b eine sinnvolle Absorptionskorrektur vorzuliegen. Die Daten dieser Variante wurde im Folgenden weiter verarbeitet.



(a) γ -Phase



(b) ϵ -Phase

Abbildung 7.24: Die schematische Darstellung zeigt Domänen der γ - (a) und ϵ -Phase (b) in ihrer gegenseitigen Ausrichtung, eingebettet in einen quaderförmigen Kristallkörper (Kristallmaße nicht proportionsgetreu). Die zweizähligen Achsen entsprechen zum einen dem Zwillingsselement Z (Freiheitsgrad der Vertauschung der Domänen) und zum anderen dem intrinsischen Symmetrieelement des monoklinen Gitters F (Freiheitsgrad der Definition einer monoklinen Zelle). Im Fall b bleibt die Absorptionskorrektur unter der Operation F nicht invariant. Hier müssen zwei Varianten berücksichtigt werden.

R_{int}	ohne Korr.	Var. a	Var. b
Domäne 1	12.9	24.6	11.6
Domäne 2	15.6	29.2	9.7

Tabelle 7.2: Die Mittelungswerte R_{int} [10^{-2}] in der LAUE-Gruppe $2/m$ geben Auskunft darüber, in welcher Variante die Absorptionskorrektur richtig durchgeführt wurde.

Auswahl möglicher Raumgruppen

Die Reflexintensitäten $I_o(hkl)$ der Messung bei 6 K wurden in drei Datensätze unterteilt: Datensatz Zelle 1 und Zelle 2, die nur die Reflexe enthalten, die bei der Integration getrennt und einem Individuum zugeordnet werden konnten, und ein Zwillingsdatensatz, der die Reflexe beider Domänen sowie die gemeinsamen Reflexe umfasst. Für die Bestimmung der Raumgruppe und die Strukturlösung wurde der Datensatz Zelle 1 verwendet.

Bei der Mittelung der Reflexe ergaben sich R_{int} -Werte, die erst ab der LAUE-Gruppe $4/m$ für tetragonale Kristallsysteme stärker ansteigen (Tab. 7.3, angeordnet nach steigender Symmetrie). Grund hierfür ist erneut die Pseudosymmetrie, die einem orthorhombischen Gitter nahe kommt ($a = 5.2764(5) \text{ \AA}$, $b = 5.1563(5) \text{ \AA}$, $c = 7.6653(5) \text{ \AA}$, $\beta = 91.747(4)^\circ$; vgl. a. später abgeleitete Strukturmodelle). Über die Metrik kann jedoch eine orthorhombische Zelle klar ausgeschlossen werden, so dass von einer monoklinen Zelle auszugehen ist.

LAUE-Gruppe	R_{int}
$\bar{1}$	11.5
$2/m$	11.6
mmm	16.9
$4/m$	27.7
$4/mmm$	28.1

Tabelle 7.3: Mittelungswerte R_{int} [10^{-2}] für die Daten der Domäne 1.

Nach einer statistischen Auswertung der für Auslöschungen relevanten Reflexklassen kommen Auslöschungen in der $h0l$ -Zone mit $l = 2n + 1$ (Gleitspiegelebene $.c.$) und in den Serien $0k0$ mit $k = 2n + 1$ (zweizählige Achse $.2_1.$) sowie $00l$ mit $l = 2n + 1$ (zweizählige Achse $.2_1$ bzw. hier Enthaltung in Auslöschung von $.c.$) in Betracht (vgl. Tab. 2.2, S. 24). Im Gegensatz zur γ -Phase werden hier durch das Zwillingsgesetz nicht

nur Vorzeichen von hkl -Indizes ausgetauscht, sondern gerade hkl auf $\bar{k}\bar{h}\bar{l}$ abgebildet (Gl. 7.8 gilt auch für die reziproken Zellen). Damit könnten prinzipiell Auslöschungsregeln maskiert werden (z. B. wird $h00$ durch die Reflexe $0k0$ des anderen Individuums überdeckt). Die Überlagerung von Reflexen findet aber nur entlang der $\vec{a}^*-\vec{b}^*$ -Linie statt (vgl. Abb. 7.23a). Alle anderen Reflexklassen werden nicht exakt durch Reflexe der komplementären Domäne überdeckt, sie liegen nur relativ dicht neben einem Reflex der anderen Domäne, wie Abb. 7.25 zeigt – es liegt ein *pseudomeroedrischer* Zwilling vor (vgl. Def. S. 61). Solche Reflexe können also bei exakter Auswertung keine Auslöschungsregel maskieren. Dass tatsächlich nur eine gemeinsame Reflexserie $h\bar{h}0$ existiert, folgt daraus, dass alle anderen Linien nicht senkrecht zur zweizählige Zwillingsachse $2\parallel(\vec{a}^*-\vec{b}^*)$ stehen. (So gilt: $\vec{a}^* \not\perp (\vec{a}^*-\vec{b}^*)$, $\vec{b}^* \not\perp (\vec{a}^*-\vec{b}^*)$ sowie $\vec{c}^* \not\perp (\vec{a}^*-\vec{b}^*)$ ¹⁹.) Diese Serie stellt keine relevante Reflexklasse dar, so dass tatsächlich nur die gefundenen Auslöschungen vorhanden sein sollten. In Abb. 7.25 ist repräsentativ eine Rekonstruktion der $hk0$ -Ebene dargestellt; neben der reziproken ε -Zelle 1 ist auch die Lage der γ -Zelle 1 mit eingetragen.

Wird nur die erste Auslöschungsregel ($h0l$, $l = 2n + 1$) berücksichtigt, so steht die Raumgruppe Pc fest. Diese wird in der Literatur auch als Raumgruppe für die ε -WO₃-Phase angegeben (SALJE *et al.*, 1997; WOODWARD *et al.*, 1997). Aber auch eine sorgfältige Studie von rekonstruierten Schnitten durch den reziproken Raum ergibt keinen Hinweis darauf, dass die zweite Auslöschung ($0k0$, $k = 2n + 1$) durchbrochen wird, die mit einer zweizähligen Achse parallel zu \vec{b} zusammenhängt (vgl. abgedruckte Schnitte Abb. A.11–A.19 im Anhang ab S. 312). Unter Berücksichtigung dieser Auslöschung gelangt man zur höher symmetrischen Raumgruppe $P2_1/c$. Kombinierte statistische Tests, die die experimentelle Intensitätsverteilung mit theoretischen Kurven der entsprechenden Symmetrie vergleichen (u. a. $N(z)$ -Test, vgl. S. 166, WINGX, FARRUGIA, 1999), lieferten keine klaren Indizien für oder gegen eine zentrosymmetrische Raumgruppe ($P2_1/c$: zentrosymmetrisch, Pc : azentrisch).

Strukturlösung

Die Strukturlösung und Verfeinerung wurde daher in beiden Raumgruppen getestet. Für die Strukturlösung wurden direkte Methoden benutzt (SIR92, ALTOMARE *et al.*, 1993). Teilweise fehlende Sauerstoff-Lagen konnten über Differenz-FOURIER-Synthese generiert werden.

Zu Vergleichszwecken wurden die direkt gelösten Strukturmodelle zusammen mit einem Strukturmodell der Literatur (ε -WO₃, SALJE *et al.*, 1997) auf Grundlage der Daten von Zelle 1 und Zelle 2 – der individuellen Domänen – sowie anhand der Zwillingsdaten verfeinert (SHELXL, SHELDRIK, 1997a; die Zwillingsdaten wurden behandelt wie in Kap. 7.3.2, S. 216, erörtert und begründet wurde). Die Ergebnisse der Verfeinerungen

¹⁹ Letztere Formulierung lässt sich aus $(\vec{c}^* \perp \vec{b}^*) \wedge (\vec{c}^* \not\perp \vec{a}^*)$ schließen.

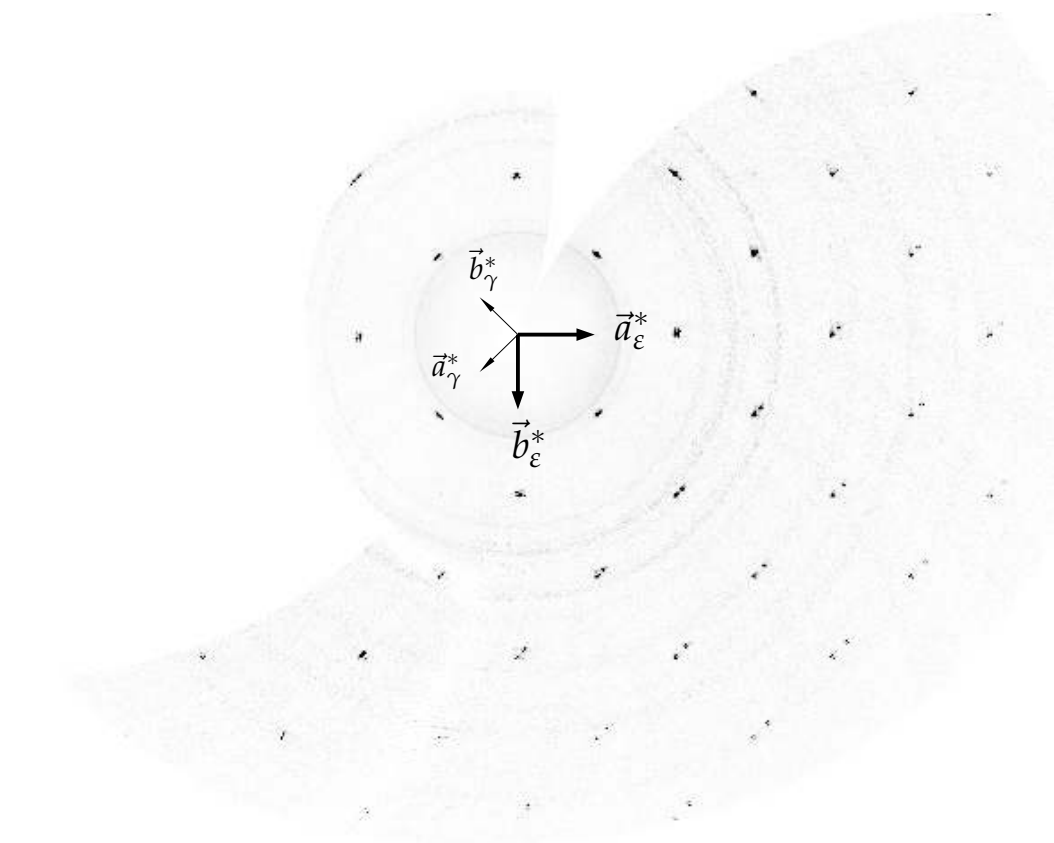


Abbildung 7.25: Ebener Schnitt durch die $hk0$ -Ebene des reziproken Gitters von ε - $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$. Durch die leicht unterschiedlichen Längen a^* und b^* kommt es bei der Überlagerung der Beiträge von Domäne 1 und 2 zu einer Aufspaltung von Reflexpaaren mit zunehmendem Abstand vom Zentrum (vgl. Schema aus Abb. 7.26). (Rekonstruktion aus den Einzelaufnahmen der Messung bei 6 K. Die eingetragenen Koordinaten entsprechen den Domänen 1 der ε - bzw. γ -Phase; Orientierung der Domänen vgl. Abb. 7.23a.)

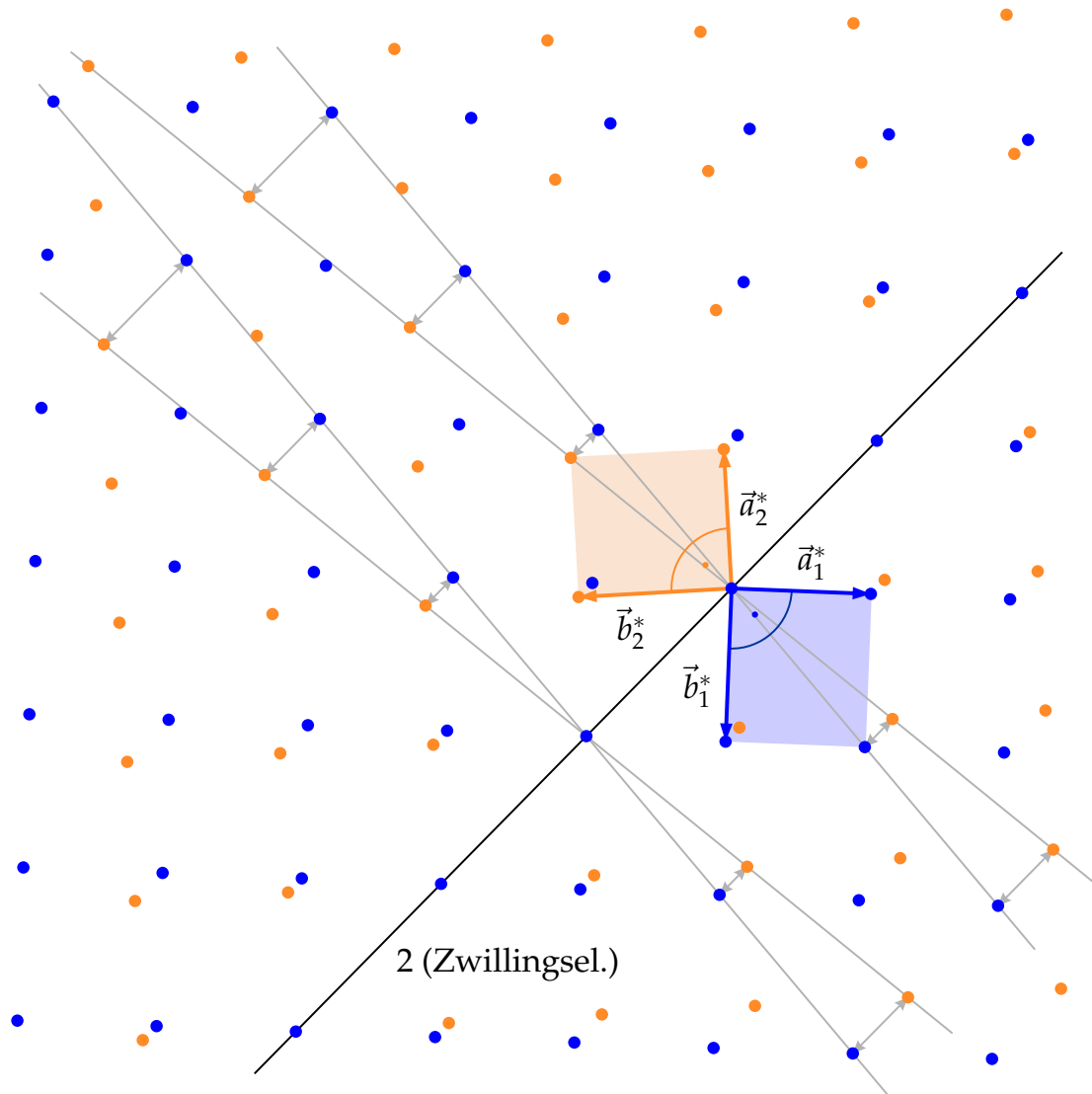


Abbildung 7.26: Schema zur Veranschaulichung der Reflexaufspaltung in Richtung $\vec{a}^* + \vec{b}^*$. Da die Zellkonstante a^* geringfügig kürzer als b^* ist und die zweizählige Zwillingsachse exakt entlang $\vec{a}^* - \vec{b}^*$ verläuft, steht die diagonale Linie $\vec{a}^* + \vec{b}^*$ nicht senkrecht auf der Zwillingsachse. Die Gitterpunkte beider Domänen, die auf dieser Linie liegen, laufen daher mit zunehmendem Abstand von der Zwillingsachse allmählich auseinander. Die realen Längenunterschiede zwischen a^* und b^* sind noch viel geringer, so dass die beschriebene Aufspaltung in Abb. 7.25 viel schwächer ausfällt.

sind in Tab. 7.4 (R_1 -Werte) und Abb. 7.27 (Verfeinerung anhand Zwillingsdaten) zusammengestellt. Abbildung 7.27a,b zeigt zum Vergleich das noch nicht weiter verfeinerte Strukturmodell nach SALJE *et al.* (1997).

Raumgruppe	R_1 (Zelle 1)	R_1 (Zelle 2)	R_1 (Zwillingsdaten)
$P2_1/c$ (direkte Methoden)	9.14	6.35	7.71
Pc (direkte Methoden)	9.36	5.90	7.62
Pc (Startmodell SALJE <i>et al.</i>)	instabil	instabil	7.62

Tabelle 7.4: R_1 -Werte [10^{-2}] der Verfeinerungen verschiedener Kombinationen von Teildatensätzen und Strukturmodellen.

Die drei ermittelten Strukturmodelle erscheinen zunächst unterschiedlich. Da die Lage des Ursprungs in der Raumgruppe Pc nicht eindeutig über die Symmetrieelemente festgelegt werden kann, bleibt hier die Freiheit einer Translation in der \vec{a}, \vec{c} -Ebene. Unter Berücksichtigung dieses Freiheitsgrades ist die Struktur in Pc , die am Einkristall gelöst werden konnte, äquivalent zu Literaturdaten (SALJE *et al.*, 1997; WOODWARD *et al.*, 1997). Eine Translation $\vec{t} \approx \frac{1}{2}\vec{a} - \frac{1}{4}\vec{c}$ bildet die gefundene Struktur auf die nach SALJE *et al.* ab (vgl. Abb. 7.27a mit 7.27c). Diese qualitative Übereinstimmung mag als eine erste Bestätigung für ein korrektes Vorgehen bei der Auswertung der Zwillingsdaten gedeutet werden.

Weiter ist in Abb. 7.27 aber auch eine hervorragende Übereinstimmung der Pc -Modelle mit dem Strukturmodell in $P2_1/c$ festzustellen. Dies bestätigt auch ein Vergleich quantitativer Geometrieparameter, wie sie in den Tabellen 7.5 und 7.6 aufgeschlüsselt sind. Die Unterschiede zwischen den beiden Strukturmodellen in der Raumgruppe Pc bzw. $P2_1/c$ sind sogar etwas geringer als die jeweiligen Unterschiede zum Literaturmodell nach SALJE *et al.* (1997).²⁰ Offenbar lässt sich die Struktur auch in der höher symmetrischen Raumgruppe $P2_1/c$ beschreiben. In der Literatur wurde diese Raumgruppe bisher nie für die ϵ -Phase in Betracht gezogen (SALJE, 1976; SALJE *et al.*, 1997; WOODWARD *et al.*, 1997).

Bei allen Modellen wurden isotrope Auslenkungsparameter verfeinert. Diese nehmen sehr kleine Werte an. Aufgrund der niedrigen Messtemperatur von $T = 6$ K und

²⁰ Anmerkung zur Messtemperatur: Das Referenzmodell (SALJE *et al.*, 1997) wurde bei $T = 220$ K aufgenommen, während die Daten hier bei $T = 6$ K erfasst wurden. Die anhand Tab. 7.5 u. 7.6 diskutierten Unterschiede zwischen den Modellen sind dennoch viel größer als die zu erwartenden Unterschiede aufgrund der verschiedenen Messtemperatur. Temperaturbedingt ändern sich die Zellkonstanten zwischen 220 K und 6 K lediglich in einem Bereich $< 1\%$ (temperaturabhängige Messungen, SALJE *et al.*, 1997).

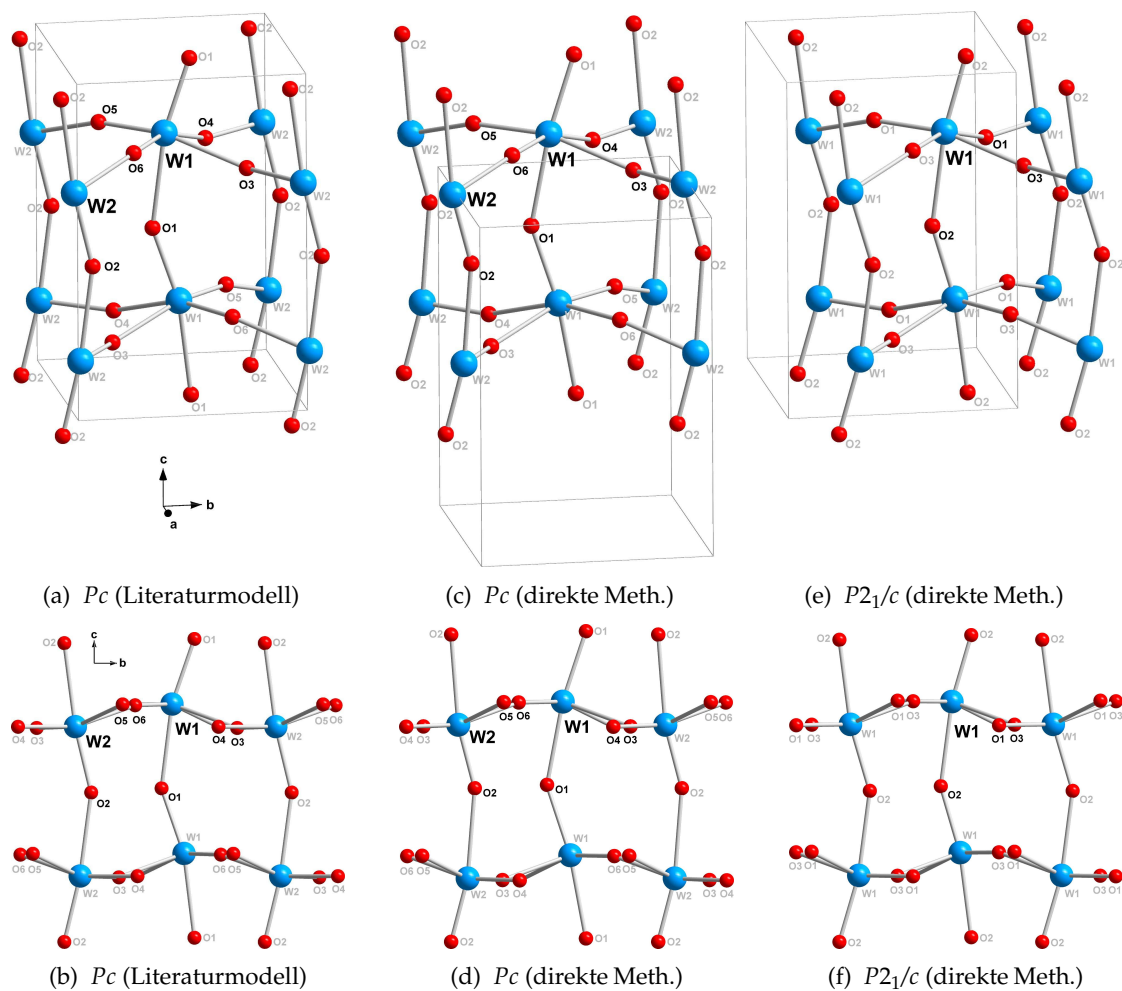


Abbildung 7.27: Strukturmodelle für die ϵ -Phase von $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$. Die spezielle Auswahl, Orientierung und Positionierung der dargestellten Fragmente zeigt deutlich, dass die Strukturlösung anhand direkter Methoden in *Pc* (c,d) äquivalent zum Strukturmodell von $\epsilon\text{-WO}_3$ nach SALJE *et al.* (1997) (a,b) ist. Allerdings wird die Struktur auch in der Raumgruppe *P2₁/c* äußerst gut beschrieben (e,f), die in bisherigen Arbeiten unberücksichtigt blieb.

Atom 1	Atom 2		d [Å]		
	Pc	$P2_1/c$	Pc (Lit.)	Pc (dir. M.)	$P2_1/c$ (dir. M.)
W1 Re1	O1	O2	1.7717(77)	1.8533(154)	1.7576(91)
W1 Re1	O5	O1	1.7491(90)	1.9099(180)	1.7851(76)
W1 Re1	O6	O3	1.7532(97)	1.9193(195)	1.8277(80)
W1 Re1	O3	O3	2.0599(83)	2.1004(173)	1.9970(82)
W1 Re1	O4	O1	2.0518(93)	2.1575(163)	2.0518(75)
W1 Re1	O1	O2	2.1798(77)	2.1109(154)	2.1641(92)
W2 Re2	O2		1.7403(78)	1.6341(226)	
W2 Re2	O4		1.8526(88)	1.6686(157)	
W2 Re2	O3		1.8607(100)	1.7368(199)	
W2 Re2	O6		1.9823(87)	1.8982(181)	
W2 Re2	O5		1.9981(94)	1.9351(194)	
W2 Re2	O2		2.1639(78)	2.2583(230)	

Tabelle 7.5: Zum geometrischen Vergleich der Modellvarianten: Bindungslängen in den Modellen der Raumgruppe Pc (Literaturmodell und direkte Meth.) und der Raumgruppe $P2_1/c$ (direkte Meth.) nach Abb. 7.27. (Die Symmetrieoperationen, durch die die einzelnen Atome generiert werden, sind der Tabelle A.39 im Anhang zu entnehmen.)

Atom 1		Atom 2		Atom 3		\angle [°]	
Pc	$P2_1/c$			Pc	$P2_1/c$	Pc (Lit.)	Pc (dir. M.)
O1	O2	W1 Re1	O1	O2		167.773(310)	171.511(634)
O3	O1	W1 Re1	O4	O3		79.576(239)	80.653(634)
O4	O1	W1 Re1	O5	O1		84.211(317)	87.807(705)
O5	O1	W1 Re1	O6	O3		100.647(370)	94.913(779)
O3	O3	W1 Re1	O6	O3		90.988(283)	91.797(715)
O2		W2 Re2	O2			173.959(331)	169.834(981)
O5		W2 Re2	O6			82.362(271)	81.694(734)
O4		W2 Re2	O5			92.266(328)	89.258(752)
O3		W2 Re2	O4			94.800(341)	98.988(803)
O3		W2 Re2	O6			86.659(345)	86.537(810)

Tabelle 7.6: Zum geometrischen Vergleich der Modellvarianten: Ausgewählte Bindungswinkel in den Modellen der Raumgruppe Pc (Literaturmodell und direkte Meth.) und der Raumgruppe $P2_1/c$ (direkte Meth.) nach Abb. 7.27. (Die Symmetrieoperationen, durch die die einzelnen Atome generiert werden, sind der Tabelle A.41 im Anhang zu entnehmen.)

der dreidimensionalen Festkörperstruktur werden zwar relativ kleine Temperaturfaktoren erwartet, die hier erreichten Werte müssen aber als zu klein eingeschätzt werden ($P2_1/c$: $0.0005 < U_{\text{iso}} < 0.002$, vgl. Anh. A.4). Dass die Auslenkungsparameter nur so mangelhaft bestimmt werden können, ist im Wesentlichen auf die im Experiment erzielte geringe Auflösung von $\sin \theta / \lambda \leq 0.71$ zurückzuführen. Nur eine genaue Erfassung des über den Beugungswinkel auftretenden Intensitätsabfalls ermöglicht eine qualitativ hochwertige Verfeinerung von ADPs (Zusammenhang zwischen Intensitätsschwächung und ADPs s. Kap. 2.2, S. 21). Bei den Modellen der Raumgruppe Pc konnten für die meisten Atome keine ADPs verfeinert werden; die entsprechenden Werte drifteten bei der Verfeinerung auf den kleinsten zulässigen Wert von 1×10^{-5} ab (vgl. Anh. A.4). Bei der Verfeinerung der Einzeldatensätze anhand des Startmodells aus der Literatur zeigt sich ein weiteres Problem. Während der *least-squares*-Verfeinerung treten hier Instabilitäten bestimmter Atomkoordinaten auf.

Aufgrund von statistischen Gütekriterien der Verfeinerung (Tab. 7.4) ist kein Strukturmodell eindeutig zu bevorzugen. Stabilitäts- und Konvergenzkriterien sprechen jedoch für das Modell in $P2_1/c$. Diese Raumgruppe, die eine zusätzliche Gleitspiegelebene gegenüber Pc enthält, wird auch durch die beobachteten Auslöschungen bestätigt.

Geht man davon aus, dass $\epsilon\text{-Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ in der Struktur der Raumgruppe $P2_1/c$ vorliegt, lassen sich ferner die Verfeinerungsergebnisse im Zusammenhang mit der Raumgruppe Pc erklären: Da Pc eine direkte Untergruppe von $P2_1/c$ ist, kann dieselbe Struktur wie in $P2_1/c$ grundsätzlich auch in der Raumgruppe Pc beschrieben werden (Umgekehrtes gilt i. Allg. nicht). Weiter können die Instabilitäten während der Verfeinerung in der Raumgruppe Pc auf eine Korrelation von Parametern zurückgeführt werden. Das *least-squares*-Verfahren zeigt bei der Verfeinerung anhand der vollständigen Zwillingsdaten auffällige Abhängigkeiten zwischen Koordinaten und ADPs bestimmter Atompaare. So sind bspw. die Koordinaten $z(\text{O}4)$ und $z(\text{O}5)$ zu 72 %, die Koordinaten $x(\text{O}1)$ und $x(\text{O}2)$ zu 66 % korreliert. Diese Abhängigkeit stammt gerade daher, dass O4 und O5 sowie O1 und O2 in der *tatsächlichen Struktur* in $P2_1/c$ symmetrieäquivalent sind (hier O1 bzw. O2). Der Datensatz kann somit keine Informationen für eine unabhängige Verfeinerung dieser Koordinaten enthalten. Das Modell der Raumgruppe $P2_1/c$ weist daher auch deutlich geringere geschätzte Standardabweichungen auf als in der Raumgruppe Pc – bei den Bindungslängen sind die Standardabweichungen beispielsweise nur etwa halb so groß (Tab. 7.5). Die leicht unterschiedlichen Bindungslängen der Atome W1 und W2, die in der Verfeinerung in Pc auftreten, können aufgrund der starken Korrelation der beteiligten Sauerstoff-Atome nicht als gesichert angesehen werden. In der Raumgruppe $P2_1/c$ sind die entsprechenden Wolfram-Atome symmetrieäquivalent (W1).

Diesen Überlegungen folgend wird die in der Raumgruppe $P2_1/c$ gelöste und verfeinerte Struktur als finales Modell ausgewählt. Der Verfeinerung wurden die vollständigen Zwillingsdaten zugrunde gelegt, um eine möglichst hohe Redundanz der Daten und damit eine hohe Stabilität und Zuverlässigkeit der Verfeinerung zu erzielen.

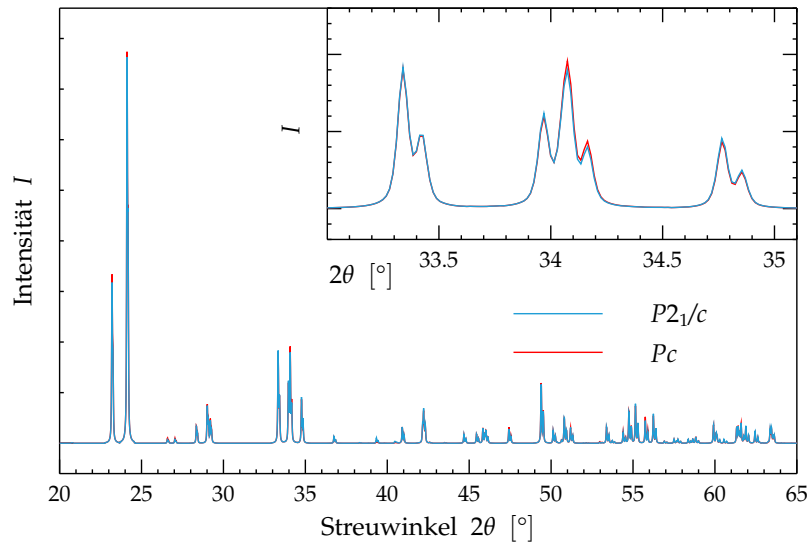


Abbildung 7.28: Simulierte Pulverdiffraktogramme der vorgestellten Strukturmodelle für die ε -Phase von $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$. Eine signifikante Unterscheidung ist nicht zu treffen. (Simuliert für $\text{Cu } K_\alpha$ -Strahlung, Schrittweite 0.015° , Profilhalbwidthsbreite $W = 0.001$ sowie $U = V = 0$.)

Aufgrund der Zwillingsproblematik wurde in der Literatur auf Strukturlösungen der ε - WO_3 -Phase mit Hilfe von Einkristallen bisher verzichtet (WOODWARD *et al.*, 1997). Sämtliche Schritte von der Bestimmung der Gitterkonstanten (TANISAKI, 1960), über die Ermittlung der Wolfram-Positionen (SALJE, 1976) bis zum ersten vollständigen Strukturmodell (WOODWARD *et al.*, 1997) wurden bisher nur an Pulverdiffraktogrammen mit RIETVELD-Verfeinerungen durchgeführt. Aufgrund der ausgeprägten Pseudosymmetrie in ε - WO_3 ergeben sich hohe Anforderungen an die Messmethode und Auswertung, so dass die ε -Phase bis heute die am wenigsten charakterisierte Struktur der WO_3 -Phasen darstellt.

Das vorgestellte Beugungsexperiment kann hierzu eventuell einen Anstoß geben, die Beugung am Einkristall zu verfolgen. Überraschend ist bereits das Resultat, dass die Experimente auf die Raumgruppe $P2_1/c$ hindeuten und eine Verfeinerung in dieser Raumgruppe, die bisher nicht in Betracht gezogen wurde, möglich ist. Dabei ist auch ein gewisser Zweifel berechtigt, ob eine Unterscheidung der Modelle in $P2_1/c$ und Pc aufgrund der bisher eingesetzten Pulvermethoden überhaupt möglich ist. Dies veranschaulicht eine Simulation der Pulverdiffraktogramme beider Modelle (Abb. 7.28).

Trotz der starken Indizien, die für eine Isotypie zwischen den Phasen in $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ und WO_3 sprechen, sind strukturelle Unterschiede zwischen den beiden Systemen nicht ausgeschlossen, so dass die für $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ gefundenen Resultate nicht not-

wendigerweise auf WO_3 übertragen werden können. Daher wäre eine analoge Charakterisierung von WO_3 -Zwillingskristallen wie die hier vorgestellte sehr zu empfehlen.

7.5 $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$: Phasenübergänge

Analog zu WO_3 durchläuft auch $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ temperaturabhängig verschiedene strukturelle Phasen. Klare Hinweise auf Phasenübergänge bei etwa 250 K und 275 K lieferten Messungen des elektrischen Widerstands (Abb. 7.10, S. 195) sowie der spezifischen Wärme (Abb. 7.12, S. 198). Wie die kristallographischen Untersuchungen der beiden vorangegangenen Kapitel zeigten, scheint sich das mit Rhenium-dotierte System in die Phasenübergänge des undotierten WO_3 -Stammsystems einreihen zu lassen, wobei die Übergangstemperaturen hystereseartig verschoben auftreten.

Symmetriebeziehungen zwischen den Phasen

In Abb. 7.29 ist eine Übersicht über die kristallographischen Zusammenhänge der einzelnen Phasenübergänge in Form eines „BÄRNIGHAUSEN-Stammbaums“ (BÄRNIGHAUSEN, 1980) nach BOCK und MÜLLER (2002a) gegeben. Hier werden direkte Gruppe-Untergruppe-Beziehungen zwischen den Raumgruppen durch Pfeile dargestellt. Jeder Pfeil weist von einer Raumgruppe zu einer ihrer *maximalen* Untergruppen.²¹ Dadurch müssen auch Zwischengruppen mit aufgenommen werden, die im Festkörper nicht notwendigerweise beobachtet werden. Der Typ der Symmetriereduktion ist neben den Pfeilen mit angegeben: Translationsgleiche Übergänge sind mit einem „t“, klassengleiche mit einem „k“ und isomorphe mit einem „i“ versehen. Die beigefügte Zahl gibt den Index der Untergruppe in der Obergruppe an. Liegt kein translationsgleicher Übergang vor („k“ oder „i“), so ändern sich die Zellkonstanten und evtl. die Lage des Ursprungs. In Klammern ist im Diagramm die neue Zellaufstellung in Bezug auf das ursprüngliche System dargestellt sowie gegebenenfalls die Translation des Ursprungs.

Eine kürzlich synthetisierte kubische Hochdruckmodifikation ($a = 3.7823(4)$ Å, 0.66 GPa, 973 K, CRICHTON *et al.*, 2003) vervollständigt den WO_3 -Stammbaum um den Aristotyp der Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ (ReO_3 -Struktur). Auch die Mischphasen $\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3$ konnten im Rahmen dieser Arbeit unter hohem Druck in einer kubischen Variante synthetisiert werden ($x = 0.25$, 7.5 GPa, 1373 K, HELBIG *et al.*, 2005). Die auch bei Normalbedingungen stabile Kristallstruktur ist isotyp zu ReO_3 ($Pm\bar{3}m$, $a = 3.74677(2)$ Å, RIETVELD-Verfeinerung).

Je nach Art der Übergänge von Raumgruppe zu Untergruppe werden Verzwillingungen vorhergesagt. Bei isomorphen Übergängen ändert sich der Raumgruppentyp nicht, nur die Elementarzelle wird vergrößert. Die Symmetrie wird hier allein dadurch reduziert, dass die Zahl der Symmetrieelemente pro Zelle verdünnt wird. In klassengleichen Phasenübergängen ändert sich das Translationsgitter, nicht jedoch die Kristallklasse. Lediglich bei translationsgleichen Übergängen kommt es zu den meist unerwünschten Verzwillingungen. Hier fallen Symmetrieelemente der Kristallklasse weg. Damit kann

²¹ Maximal heißt in diesem Sinne, dass jeweils nur ein unabhängiges Symmetrieelement entfernt wird. In Bezug auf Translation bedeutet dies eine Vergrößerung des Zellvolumens.

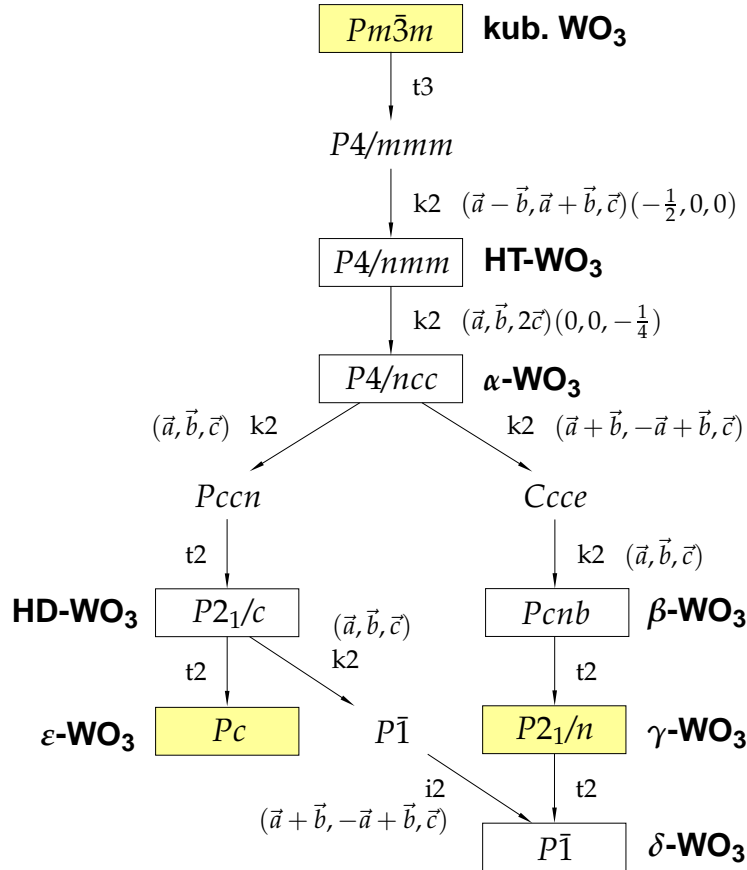


Abbildung 7.29: Symmetriestammbaum nach BOCK und MÜLLER (2002a), der die Gruppe-Untergruppe-Beziehungen zwischen den Phasen des WO₃ bzw. Re_{0.02}W_{0.98}O₃ zeigt. Die kürzlich entdeckte kubische WO₃-Phase wurde ergänzt (CRICHTON *et al.*, 2003). (HD, HT: Phasen bei hohem Druck (0.57 GPa) bzw. hoher Temperatur (1200 K). Farblich unterlegte Raumgruppen entsprechen Re_xW_{1-x}O₃-Phasen, die im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert und untersucht wurden.)

die Symmetrie von Strukturfragmenten, die in der Obergruppe noch symmetrieäquivalent waren, beim Übergang zur Untergruppe unterschiedlich relaxieren. Welche Variante der Veränderung bei welchem Fragment auftritt, ist nicht vorhersagbar. Dieser Symmetrieabbau führt letztendlich zu einer statistischen Ausbildung von Zwillingsindividuen. Diese werden gerade durch das Symmetrieelement aufeinander abgebildet, welches beim Phasenübergang in der Struktur verschwunden ist (Zwillingselement). (Vgl. Kap. 3.3.)

Phasenübergänge in $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$

Nach dieser Gesetzmäßigkeit kann auch die Verzwilligung der untersuchten γ -Phase von $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ erklärt werden. Das gefundene Zwillingsgesetz (Gl. 7.4, S. 208) stellt eine Rotation von 180° um die kristallographische \vec{c} -Achse dar. Die Kristalle bildeten sich bei der Synthese (chemischer Transport zur therm. Senke, s. Kap. 4.2) offenbar in der orthorhombischen β -Phase (Raumgruppe $Pcnb$). Der untersuchte Kristall hat exakte quaderförmige Abmessungen ($0.012 \times 0.038 \times 0.052$ mm), die der Symmetrie des orthorhombischen Kristallsystems entsprechen. Beim Abkühlen vollzieht sich ein Übergang zur monoklinen γ -Phase. Dabei geht eine zweizählige Symmetrieachse $2\parallel\vec{c}$ verloren. Die zweizählige Achse wird somit zum Zwillingselement. (Die Orientierung der Achsen der Untergruppe bleibt unverändert.)

Sinnvolle Temperaturen für die Beugungsexperimente am Kristall wurden anhand des beobachteten Widerstandsverhaltens bestimmt. Als Messpunkte wurden Temperaturen kurz vor und nach den Phasenübergängen in Abkühl-Richtung (275 K, 235 K), bei Raumtemperatur (300 K), sowie am Rand des experimentell zugänglichen Temperaturbereichs (400 K, 6 K) ausgewählt (s. Abb. 7.30 u. Kap. 7.2). Die Messungen bei 400 K, 275 K und 235 K wurden in einer Sequenz gemessen, ohne den Kristall vom Goniometer zu entfernen. Dadurch konnte die absolute gegenseitige Lage der Zellen der unterschiedlichen Phasen ermittelt werden.²² Diese Information ist u. a. essentiell für eine korrekte numerische Absorptionskorrektur für die Tieftemperaturphase (s. Kap. 7.4). Die Messung bei 6 K erfolgte mit einer Displex-Kühlvorrichtung mit spezieller Hintergrundkorrektur (s. Anh. C). Durch eine Feinschnitt-Messstrategie (*fine-slicing*, $\Delta\phi = 0.3^\circ$) wurde eine optimale Reflextrennung von Individuen ermöglicht. Eine Kurzfassung der Ergebnisse:

- Bei $T = 400$ K liegt $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ in der monoklinen γ -Phase vor (vgl. Kap. 7.3). Wie bei WO_3 liegt der Phasenübergang zur triklinen δ -Phase offensichtlich in der Nähe der Raumtemperatur, denn bei Vormessungen bei 300 K wurden neben der monoklinen Hauptphase γ noch Anteile der triklinen δ -Phase entdeckt.

²² Die Ermittlung der Zellen zur Bestimmung der gegenseitigen Orientierung erfolgte auf dem Vierkreisdiffraktometer, HUBER. Die Temperatur wurde durch einen Stickstoffstrom kontrolliert; Temperaturschwankungen ≤ 1 K. (Die Strukturlösung der γ -Phase erfolgte vorab auf dem Diffraktometer IPDS II.)

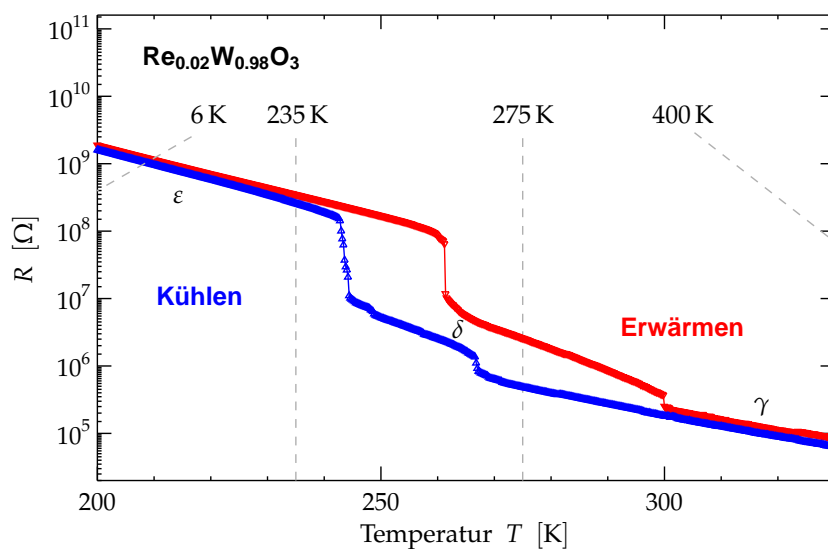


Abbildung 7.30: Phasenübergänge des $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ -Einkristalls als Stufen im elektrischen Widerstand $R(T)$. Zur Untersuchung der Herkunft wurden bei den aufgeführten Temperaturen Röntgenbeugungsstudien an einem kleinen Splitter durchgeführt (Kap. 7.3 u. 7.4), der dem großen Einkristall entstammt, der auch für die physikalischen Messungen verwendet wurde (s. Abb. 4.3d, S. 85)).

- Bei $T = 275 \text{ K}$ wurden mehrere – sehr ähnlich orientierte – Domänen entdeckt, die der δ -Phase zugeordnet werden. Die mehrfach aufgespaltenen Reflexe sind im reziproken Raum um die Positionen gruppiert, die der vorausgegangenen γ -Phase entsprechen.
- Schließlich wurde bei $T = 235 \text{ K}$ die ε -Phase gefunden. Für eine exakte Verfeinerung der Zellmetrik eigneten sich jedoch nur die Aufnahmen ab dem Rasterwinkel $\phi = 90^\circ$ (Bildnr. 300). Die Reflexe der Aufnahmen 300 – 600 (Gesamtmessung: 600 Bilder, 40 h) lassen sich exakt mit der gefundenen monoklinen Zelle der ε -Phase vorhersagen (s. bspw. kalkulierte Positionen in Abb. C.2c, S. 329). Werden die Aufnahmen 300 – 1 in umgekehrter Reihenfolge betrachtet, so fällt auf, dass die vorhergesagten Reflexpositionen immer seltener zutreffen: Es finden sich vermehrt abweichende Reflexe, bis schließlich kein Reflex mehr durch die ε -Zelle beschrieben wird. Da zu tieferen Temperaturen keine weitere Phase mehr gefunden wurde, lag der Kristall zu Beginn der Messung offenbar in der zu höheren Temperaturen angrenzenden δ -Phase vor. Erst während der Messung relaxierte die Struktur vollständig in die ε -Phase (Zeitintervall $\approx 20 \text{ h}$).
- Die Daten der Messung bei $T = 6 \text{ K}$ führten schließlich zur erfolgreichen Strukturbestimmung der ε -Phase von $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$, die in Kap. 7.4 ausführlich beschrieben wurde.

Als klares Ergebnis dieser Strukturuntersuchung steht fest, dass die ε -Phase die Tieftemperaturphase von $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ im Temperaturintervall $[\leq 6 \text{ K} | 235 \text{ K}]$ darstellt. Sie folgt mit fallender Temperatur auf die γ - und die δ -Phase. Sie kann im Symmetriestammbaum daher nicht der Hochdruckphase HD- WO_3 untergeordnet werden. Die Resultate an $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ sind somit nicht mit den von BOCK und MÜLLER (2002a) postulierten Phasenumwandlungen „ $\beta \rightarrow \gamma \rightarrow \delta$ “ sowie „ $\alpha \rightarrow \text{HD} \rightarrow \varepsilon$ “ kompatibel (Abb. 7.29).

Strukturbeziehungen zwischen den Phasen

Die strukturellen Beziehungen zwischen den Phasen im Detail können der Abbildung 7.31 entnommen werden. Hier ist die Struktur der Phasen α bis ε sowie HD (Hochdruckphase) durch jeweils einen Block von acht Wolframoxid-Oktaedern dargestellt. Die Strukturmodelle der α -, β -, δ - und HD-Phase wurden dem verwandten WO_3 -System entnommen (VOGT *et al.*, 1999; DIEHL *et al.*, 1978; XU *et al.*, 1997). Denn auch die hier aufgestellten Strukturmodelle der γ - und ε -Phase von $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ stellten sich als isotyp zu den veröffentlichten WO_3 -Strukturen heraus (vgl. Kap. 7.3 u. 7.4²³). Die abgebildeten Einheiten umfassen alle symmetrieunabhängigen Atome oder mehr

²³ In diesem Kapitel wird gezeigt, dass sich die Struktur der gefundenen ε - $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ -Phase trotz abweichender Raumgruppe nur marginal von ε - WO_3 -Strukturen der Literatur unterscheidet.

(Anzahl unabhängiger Wolfram-Atome: 1 (α) / 1 (β) / 2 (γ) / 4 (δ) / 1 (ϵ) / 1 (HD)). Jede Struktur ist in drei Blickrichtungen dargestellt – entlang der drei Bindungsrichtungen. Die Strukturausschnitte und die Orientierungen wurden so ausgewählt, dass äquivalente Einheiten gezeigt sind. Dabei sind korrespondierende Zellparameter bei den Phasenübergängen berücksichtigt worden.

Im Anschluss an die Tieftemperaturphase ϵ wurde auch eine Darstellung der HD-Phase in Abb. 7.31 mit aufgenommen. Nachdem die Raumgruppe der ϵ -Phase mit großer Wahrscheinlichkeit von Pc auf $P2_1/c$ geändert werden muss, liegen ϵ - WO_3 und HD- WO_3 im selben Raumgruppentyp und in der gleichen Orientierung ihrer Gitterkonstanten vor. Eine eingehende Überprüfung der hier bestimmten Struktur von ϵ - $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ und der von XU *et al.* (1997) veröffentlichten HD-Modifikation von WO_3 ergab eine Übereinstimmung der Strukturen. Wie ein Vergleich zwischen ϵ - und HD-Phase in Abb. 7.31 verdeutlicht, finden sich nur geringfügige Unterschiede in der absoluten Position der Atome. (Ein Vergleich beliebiger anderer Phasen zeigt deutliche *qualitative* Unterschiede.) Die geringen Abweichungen sind allein schon aufgrund der speziellen Umgebungsbedingungen der HD-Phase zu erwarten ($p = 0.57$ GPa, Raumtemp., XU *et al.*, 1997). Da sowohl Druck als auch Temperatur thermodynamische Parameter darstellen, können beide als Kontrollparameter den Phasenübergang herbeiführen. Nicht nur die Übergangstemperatur zur ϵ -Phase (≈ 235 K) liegt nahe bei Normalbedingungen, auch der Übergangsdruck zur „HD-Phase“ (≈ 3 MPa, XU *et al.*, 1997). Somit muss in Betracht gezogen werden, dass HD- WO_3 und ϵ - WO_3 im thermodynamischen Sinne möglicherweise ein und dieselbe Phase sind.

Die strukturellen Veränderungen, die bei den Übergängen vollzogen werden, können in zwei Hauptmerkmale unterteilt werden:

1. Eine Auslenkung der Wolfram-Atome aus dem Zentrum der koordinierenden Sauerstoffe.
2. Eine Verdrehung der gesamten Oktaeder, die zu einer Abwinkelung der Bindungen im Sauerstoff führt.

Die Verdrehung der Oktaeder entsteht durch Auslenkung der Sauerstoff-Atome transversal zur Bindungsrichtung. Da hierbei eine offensichtliche Tendenz besteht, die Bindungswinkel am Wolfram etwa konstant zu halten, findet die Auslenkung aufeinanderfolgender Sauerstoffe alternierend statt – gerade so, dass lediglich der gesamte Oktaeder rotiert. Diese Verdrehung von Oktaedern wurde auch in den diskutierten Schichtsystemen (Kap. 6.2) beobachtet und im Fall von $\text{MoO}_3 \cdot \text{Bipy}_{0.5}$ u. a. als Indiz für die korrekte Strukturlösung verwendet (Kap. 6.1.1).

Die Oktaeder-Rotation erfolgt schrittweise entlang Achsen, die in etwa entlang der W–O-Bindungen verlaufen. Sie können in Form der GLAZER-Notation beschrieben werden (GLAZER, 1972). Die Bindungsrichtungen entsprechen wiederum in etwa den

Zellvektoren der Perowskit-Zelle des zugrunde liegenden WO_3 -Aristotyps ($Pm\bar{3}m$). Bezüglich dieser fiktiven Zelle wird in der Notation angegeben, ob eine alternierende oder gleichsinnige Rotation vorliegt und in welchem Maße. So wird das tetragonale α - WO_3 durch das GLAZER-Symbol $a^0a^0c^-$ beschrieben: \vec{a} - und \vec{b} -Richtung sind gleichwertig; die Oktaeder sind in diesen Richtungen nicht verdreht (0). In \vec{c} -Richtung sind die Oktaeder alternierend (–) verkippt (Abb. 7.31, α). Das wesentliche Merkmal der α -Struktur im Vergleich zur ideal symmetrischen kubischen Phase ist aber die Auslenkung des Wolfram-Atoms in \vec{c} -Richtung, die sich bis in die Tieftemperaturphase ε durchzieht und in allen Phasen die äquivalente Richtung \vec{c} auszeichnet. Die energetische Stabilisierung des Systems durch diese Verzerrung wurde von DE WIJS *et al.* (1999) über Bandstrukturrechnungen analysiert und begründet (Optimierung der π -Wechselwirkung innerhalb der W–O-Bindungen). Beim orthorhombischen β - WO_3 kommt eine gleichsinnige Rotation der Oktaeder in \vec{b} -Richtung hinzu. In \vec{a} -Richtung ist noch keine Rotation zu erkennen (β : $a^0b^+c^-$), diese tritt erst mit dem Übergang zur monoklinen γ -Phase in alternierender Form auf (γ : $a^-b^+c^-$, Abb. 7.31). Die bisher erläuterten strukturellen Veränderungen bei den Phasenübergängen $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$ können durch kontinuierliche Variation der Struktur erreicht werden. Die Übergänge sind daher als Phasenübergänge zweiter Ordnung möglich (vgl. VOGT *et al.*, 1999).

Bei den weiteren Phasen, denen im Folgenden besonderes Augenmerk geschenkt werden soll, liegt eine etwas andere Situation vor: In der triklinen δ -Phase ändert sich im Vergleich zur γ -Phase die Oktaeder-Verkipfung in Richtung \vec{b} von gleichsinnig auf alternierend (γ : $a^-b^+c^-$, δ : $a^-b^-c^-$, Abb. 7.31). Von besonderem Interesse ist auch der nächste Übergang zur ε -Phase. Auch wenn damit keine auffälligen strukturellen Veränderungen einhergehen (vgl. δ u. ε , Abb. 7.31), so wechselt doch das Kristallsystem von triklin auf monoklin – die Symmetrie erhöht sich also. Dies widerspricht dem Paradigma des „Symmetrieabbaus“, das in der Kristallographie allgemeine Anerkennung findet (vgl. BOCK und MÜLLER, 2002a). Die Änderung der Rotationsrichtung entlang \vec{b} zwischen der γ - und der ε -Phase kann nur kontinuierlich erfolgen, wenn sich die Oktaeder bei Annäherung an die Übergangstemperatur allmählich wieder in den unverkippten Zustand ausrichten, um anschließend in eine alternierende Anordnung überzugehen. Dies würde bedeuten, dass die Verzerrung die zuletzt zu einer Absenkung der Energie geführt hat, nun wieder rückgängig gemacht wird. Viel wahrscheinlicher ist allerdings, dass die thermodynamisch stabile Anordnung von gleichsinnig auf alternierend wechselt und die Struktur nur über eine Energiebarriere in die andere Ausrichtung wechseln kann. Damit ist ein Phasenübergang erster Ordnung zwischen γ - und ε -Phase zu erwarten.

Die experimentell beobachtete doppelte Hysterese im Widerstandsverhalten lässt klar auf zwei Phasenübergänge erster Ordnung schließen. Auch die Messungen der spezifischen Wärme an $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ (Kap. 7.2 mit Abb. 7.12, S. 198) deuten mit je einem Maximum bei 275 K und 250 K, die im Bereich der Übergangstemperaturen $\gamma \rightarrow \delta$

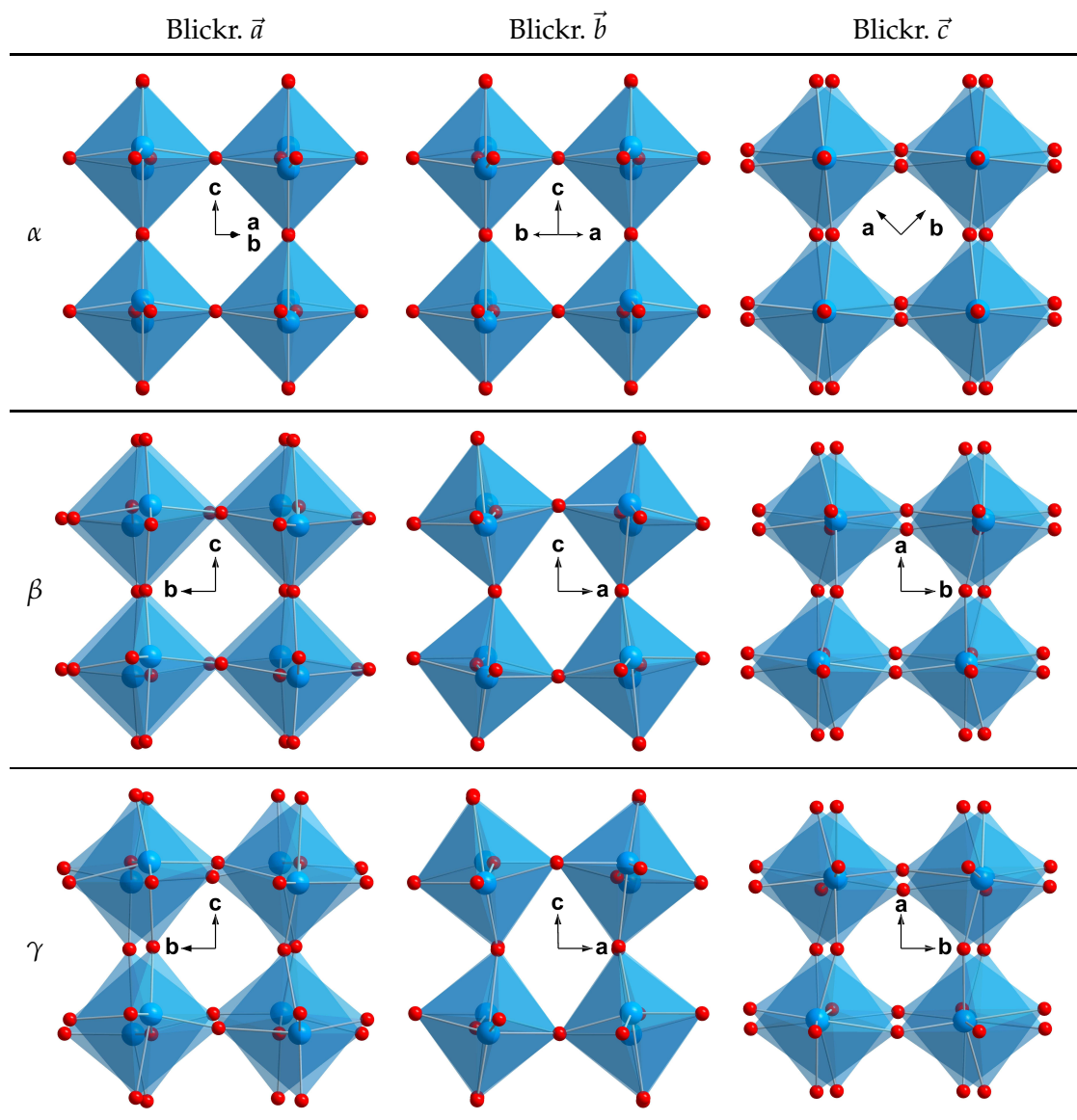
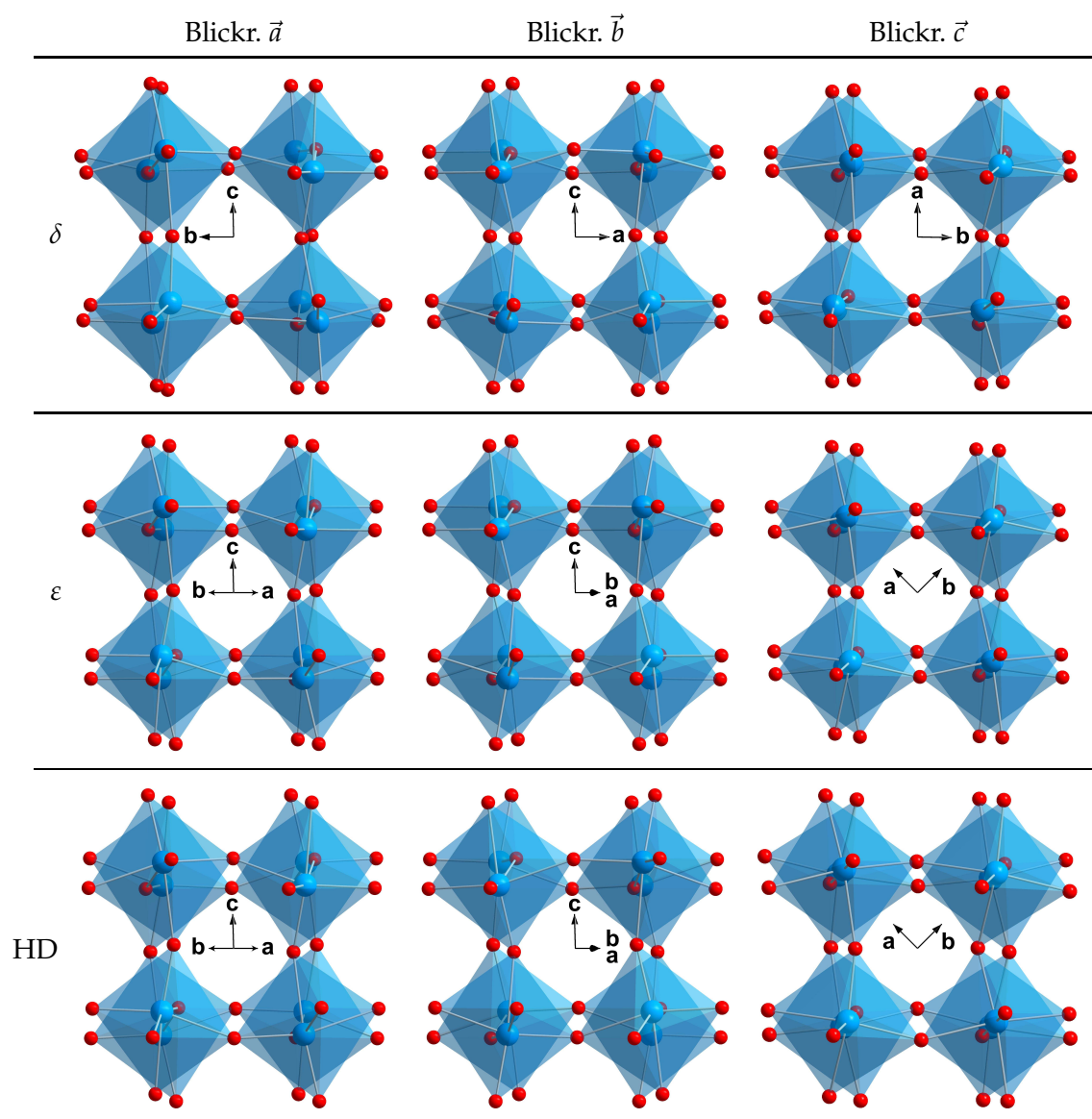


Abbildung 7.31: Strukturübersicht der Phasen von $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ und WO_3 . Es wurden äquivalente Ansichten mit Blickrichtung entlang der Bindungsachsen gewählt. Die Bezeichnung der Blickrichtungen orientiert sich am Koordinatensystem der β -, γ - oder δ -Phase.



Fortsetzung der Abbildung 7.31.

und $\delta \rightarrow \varepsilon$ liegen, auf Phasenübergänge erster Ordnung hin. Die diffuse Verbreiterung dieser Maxima wird im folgenden Kapitel diskutiert.

Metastabile Zwischenphase δ und Symmetrieaufbau

In diesem Abschnitt sollen die γ - und ε -Phase, deren Strukturen an $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ experimentell untersucht wurden (Kap. 7.3 u. 7.4), verglichen werden. Daraus ergibt sich eine neue, alternative physikalische Deutung für die δ -Phase.

Die ε -Phase stellt im Phasendiagramm des WO_3 und des dotierten $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ die Tieftemperaturphase dar (in $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ stabil im Temperaturintervall $[\leq 6 \text{ K} | 235 \text{ K}]$). Gegenüber der ε -Phase und auch gegenüber den übrigen Phasen erscheint das Temperaturintervall der δ -Phase besonders klein, wie die maßstabsgetreue Abbildung 7.32 verdeutlicht. Gemäß dieser Auftragung wirkt die triklin δ -Phase vielmehr wie eine Art intermediäre Phase zwischen der γ - und der ε -Phase.

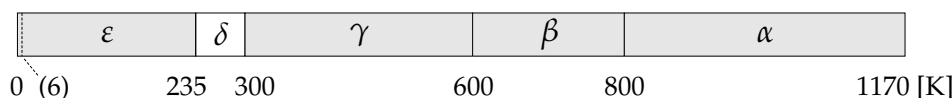


Abbildung 7.32: Temperaturintervalle, in denen die Phasen des WO_3 stabil auftreten (VOGT *et al.*, 1999; DIEHL *et al.*, 1978; XU *et al.*, 1997).

Auch strukturell erscheint die Phase δ wie ein Zwischenzustand, die Merkmale der γ -Phase mit denen der ε -Phase kombiniert: Einerseits liegen die Gitterkonstanten der δ -Phase besonders dicht an denen der γ -Phase (s. Aufstellung Tab. 7.7, $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$). Es treten jetzt nur leicht geneigte Winkel auf (γ -Phase: $\beta = 90.79(0)^\circ$; δ -Phase: $\alpha = 88.81(2)^\circ$, $\beta = 90.92(2)^\circ$, $\gamma = 90.93(2)^\circ$, DIEHL *et al.*, 1978). Auf der anderen Seite haben sich die Oktaeder in \vec{b} -Richtung bereits alternierend ausgerichtet, wie dies in der ε -Phase der Fall ist (vgl. Abb. 7.31, δ , ε). Für einen Vergleich der Gitterkonstanten von δ - und ε -Phase wurden aus der triklinen δ -Elementarzelle zwei Zellen gemäß der ε -Zelle gebildet (Tab. 7.7). Die δ -Zelle gleicht in der Metrik stark der halbierten Zelle der monoklinen ε -Phase.

Schließlich liegen auch experimentelle Anzeichen dafür vor, dass die δ -Phase im Vergleich zur γ - und ε -Phase nur eine untergeordnete Rolle spielt:

Erstens finden sich keine präzisen Angaben zu Übergangstemperaturen der entsprechenden WO_3 -Transformationen in bisherigen Arbeiten. In der Literatur, die sich vorwiegend mit Pulverproben auseinandersetzt, wird über sehr breite Temperaturbereiche der Phasenübergänge $\gamma\text{-WO}_3 \rightarrow \delta\text{-WO}_3$ und $\delta\text{-WO}_3 \rightarrow \varepsilon\text{-WO}_3$ berichtet: Bei Neutronen-Pulvermessungen für RIETVELD-Verfeinerungen von $\varepsilon\text{-WO}_3$ stießen SALJE *et al.* (1997) oberhalb von 220 K auf einen zunehmenden Anteil der δ -Phase. SOUZA-FILHO *et al.*

Phase	γ	δ	δ_{var}	ε
a [\AA]	7.3100(15)	7.309(2)	5.287	5.2764(5)
b [\AA]	7.5424(9)	7.522(2)	5.201	5.1563(5)
c [\AA]	7.7014(10)	7.678(2)	7.678	7.6653(5)

Tabelle 7.7: Vergleich der Metrik von $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ bzw. WO_3 in den Phasen γ , δ und ε . Die Zellkonstanten der δ -Phase wurden δ - WO_3 entnommen (DIEHL *et al.*, 1978). Die halb so große Zelle δ_{var} wurde aus δ berechnet, indem die halben Diagonalen der \vec{a}, \vec{b} -Grundfläche als neue Achsen \vec{a} und \vec{b} definiert wurden. Diese Aufstellung entspricht der ε -Phase.

(2000) untersuchten systematisch die Koexistenz der γ -, δ - und ε -Phase durch RAMAN-Mikrosonden-Spektroskopie, die lokale Verzerrungen in der Wolfram-Koordination besonders sensitiv nachzuweisen vermag. Sie beobachteten den Phasenübergang $\delta \rightarrow \varepsilon$ in einem breiten Temperaturintervall von 200 K – 230 K. Weiter wird berichtet, dass der Übergang $\delta \rightarrow \gamma$ um 300 K liegt. WOODWARD *et al.* (1995) erklären, dass sich ihre Pulverproben bei Raumtemperatur (≈ 300 K) zunächst aus einem δ/γ -Gemisch zusammensetzten. Erst durch Kühlen und erneutes Erwärmen konnte eine reine δ -Phase erzeugt werden.

Zweitens lieferten die eigenen Untersuchungen an $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ für die Übergänge stark ausgeprägte thermische Hysteresen. Die Übergangstemperaturen des verzwillingten Einkristalls, die über den elektrischen Widerstand genau bestimmt werden können, verschieben sich zwischen 244 K und 261 K ($\delta \leftrightarrow \varepsilon$) bzw. zwischen 267 K und 300 K ($\delta \leftrightarrow \gamma$) (vgl. Abb. 7.30 u. Kap. 7.2). Diese Intervalle überschneiden sich also beinahe schon.

Die spezifische Wärme c_p von $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ wurde bei abnehmender Temperatur gemessen. Dabei wurden diffuse Maxima beobachtet (250 K, 275 K), die jedoch schon vor den Übergängen im Widerstand unter Kühlung auftreten (244 K, 267 K). Dies ist durch das quasi-adiabatische Messverfahren bedingt. Die spezifische Wärme wird an jedem einzelnen Temperaturpunkt bestimmt, indem die Probe um 2 % bezüglich der aktuellen Temperatur erwärmt wird und wieder abkühlt. Im Gegensatz zur sehr konstanten Kühlrate bei der Messung des elektrischen Widerstands erfährt die Probe hier starke Temperaturschwankungen. Das ausgeprägte *Unterkühlen* (beim Erwärmen: *Überhitzen*) der γ - und δ -Phase wird dadurch unterdrückt. Die Übergänge finden nicht gleichzeitig im ganzen Kristall statt, so dass die Maxima stark verbreitert sind. Bei keiner Temperatur kann von einem uniformen Zustand des Kristalls in der δ -Phase die Rede sein, da sich die breiten Maxima bereits leicht überlappen.

Schließlich zeigte auch die Beugungsstudie bei 235 K (von höheren Temperaturen

angefahren) strukturell eine fließende Relaxation in die ε -Phase.²⁴ Bemerkenswert ist, dass sich der vollständige Übergang zur ε -Phase bei konstanter Messtemperatur $T = (235 \pm 1)$ K erst nach etwa 20 h vollzogen hat. Bei keiner der getesteten Temperaturen konnte die δ -Phase in reiner Form gefunden werden. (Bei 275 K wurden mindestens zwei Individuen nachgewiesen – eine Indizierung durch die δ -Zelle aus der Literatur gelang nicht.) Da die anderen Phasen trotz vorliegender Verzwillingung aufgedeckt werden konnten, kann daraus geschlossen werden, dass die vermeintliche δ -Phase immer nur als Phasengemisch vorgelegen hat.

Wenn die δ -Phase nur eine Art Übergangsphase zwischen den stabilen Phasen γ und ε ist, so sollte auf die Frage eingegangen werden, warum kein *direkter* Übergang von γ nach ε stattfindet. Hierzu werden zunächst einige Symmetrieüberlegungen angestellt:

Da die ε -Phase in $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ die Tieftemperaturphase darstellt, muss das Diagramm der Symmetriebeziehungen (Abb. 7.29, S. 240) abgeändert werden. Allerdings ist kein direkter Symmetrieabbau von der γ - zur ε -Phase möglich. Dies fordert allein schon die Metrik des Gitters. Beide Phasen besitzen zwar eine monokline Zelle, die Orientierung der monoklinen Achse \vec{b} ist in beiden Systemen jedoch unterschiedlich ($\vec{b}_\varepsilon = \frac{1}{2}\vec{a}_\gamma - \frac{1}{2}\vec{b}_\gamma$, Gl. 7.6, S. 224). Die Verbindung zwischen der Raumgruppe der γ - und der ε -Phase kann damit prinzipiell nur erfolgen, wenn entweder Symmetrie von γ wieder bis zu einer Gabelung aufgebaut wird, von der aus ε erreichbar ist, oder indem von einer niedriger symmetrischen Phase, die von beiden Grenzphasen γ, ε durch Symmetrieabbau erreichbar ist, anschließend die Symmetrie zur ε -Phase wieder aufgebaut wird. In beiden Fällen ist eine Erhöhung der Symmetrie unvermeidbar. Die erste Variante ist äußerst unwahrscheinlich, da dabei der Weg des Symmetrieabbaus bis zur γ -Phase wieder teilweise zurückgegangen werden müsste, was thermodynamisch nicht plausibel wirkt.

Das modifizierte Diagramm in Abbildung 7.33 enthält nun die empirisch belegte Sequenz $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \varepsilon$. Es stellt keinen Symmetriestammbaum im eigentlichen Sinne mehr dar, da sich die Symmetrie von oben nach unten nicht kontinuierlich verringert; von δ nach ε nimmt sie zu. (Die Pfeile rechts in Abb. 7.33 zeigen immer noch die Beziehung „Gruppe \rightarrow Untergruppe“ an, der Temperaturverlauf links gibt die energetische Reihenfolge der Phasen wieder.) Eine Neubewertung der kristallographischen Grundregel des „Symmetrieabbaus“ ist hier notwendig: Das Merkmal der Gruppe-Untergruppe-Beziehungen der Symmetrie bei Phasenübergängen, aus denen sich auch systematische Verzwillingungen ableiten ist rein mathematisch formuliert und damit allgemein gültig. Es muss lediglich von der Forderung Abstand genommen werden, dass sich die Symmetrie bei Übergängen mit fallender Temperatur immer reduziert. Offensichtlich gibt es Fälle, in denen die höher symmetrische Phase thermodynamisch günstiger wird. (Bei $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ werden bei den Übergängen von der γ - zur ε -Phase insgesamt 100 J/mol

²⁴ In dem Datensatz konnte die vorausgegangene Phase aufgrund zu weniger phasenreiner Reflexdaten nicht indiziert werden. Es wird jedoch in Anlehnung an WO_3 von der δ -Phase ausgegangen.

frei.) Für den Teilausschnitt des BÄRNIGHAUSEN-Stammbaums von $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$, der die γ - und δ -Phase beinhaltet (Abb. 7.29), wurde ein analoges Symmetriediagramm (Abb. 7.33) aufgestellt: Die δ -Phase der Raumgruppe $P\bar{1}$ geht isomorph in eine fiktive $P\bar{1}$ -Phase über, die nur das halbe Zellvolumen hat. Durch die „Verdichtung“ der Symmetrieelemente wird die Symmetrie *erhöht*. In dieser neuen Koordinatenaufstellung kommt ein unabhängiges Symmetrieelement $.2_1$ hinzu (*Symmetrieerhöhung* nach t2), um schließlich die ε -Phase in $P2_1/c$ zu erreichen.

Es ist davon auszugehen, dass das Diagramm der Symmetriebeziehungen (Abb. 7.33), das hier für $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ abgeleitet wurde, auch für WO_3 gültig ist: Alle untersuchten $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ -Phasen sind isotyp zu entsprechenden Phasen in WO_3 und auch bisherige Experimente zu WO_3 bestätigen die ε -Modifikation als Tieftemperaturphase, die auf δ - WO_3 folgt (SALJE *et al.*, 1997; WOODWARD *et al.*, 1997, durchgehende RIETVELD-Verfeinerung von 250 K – 5 K).

Im Licht dieser Symmetriebeziehung zwischen γ und ε ist die triklinische Zwischenphase $P\bar{1}$ notwendig, wenn der thermodynamisch stabile Zustand von der γ -Struktur ($a^-b^+c^-$) auf die ε -Struktur ($a^-b^-c^-$) wechselt. Dies begründet die Rolle der δ -Phase als Zwischenphase. Aufgrund der experimentellen Schwierigkeiten, die δ -Phase in dem $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ -Kristall zu isolieren, liegt es nahe, dass die δ -Phase lediglich einen metastabilen Zustand darstellt. Es würde somit keine Temperatur existieren, bei der die Phase einem thermodynamischen Gleichgewicht entspricht. Für WO_3 wird zumindest in einem Fall von der Strukturlösung der δ -Phase an einem Einkristall berichtet (DIEHL *et al.*, 1978). Dies widerspricht jedoch nicht der Annahme, dass δ - WO_3 lediglich eine metastabile Phase ist. Denn auch bei $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ konnte eine zeitlich begrenzte Stabilität der δ -Phase in der Größenordnung von 20 h beobachtet werden. Dennoch fand schließlich ohne Änderung thermodynamischer Parameter ein Übergang in die ε -Phase statt, die unter diesen Bedingungen offenbar stabil ist. Beugungsstudien an frisch präparierten Kristallen der δ -Phase wären damit durchaus möglich.

Ungeklärte Beobachtungen

Die Beziehungen zwischen den vielen Phasen des WO_3 sind sehr komplex und werden seit Jahren diskutiert. Die systematische kristallographische Untersuchung der Übergänge $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \varepsilon$ an einem $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ -Einkristall lieferte möglicherweise auch neue Ansätze für das Verständnis der Phasen in der Muttersubstanz WO_3 . Die Problematik bei der Einordnung der Tieftemperaturphase ε in einen gemeinsamen Symmetriestammbaum mit den anderen Phasen wurde bisher nicht diskutiert (BOCK und MÜLLER, 2002a).

Bei der strukturellen Untersuchung an $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$, die rein experimentell erfolgte, ergaben sich zwei Beobachtungen, die im Rahmen der bisherigen Diskussion noch nicht verstanden werden können. Zum einen wurden sowohl in der γ - als auch in der ε -Phase zwei Zwillingsdomänen gefunden. Beim Übergang von γ über δ nach ε tritt

demnach keine weitere Verzwillingung mehr auf. Folglich müsste eine eindeutige Beziehung zwischen je einer Zelle in γ und ε bestehen. Unter dieser Annahme müsste das Zwillingselement der ε -Phase (\mathbf{T}_ε) in seiner absoluten Ausrichtung mit dem Zwillings-element der γ -Phase (\mathbf{T}_γ) identisch sein. Dies ist jedoch nicht der Fall: Nach Abb. 7.23a (S. 225) entspricht \mathbf{T}_γ einer zweizähligen Achse parallel \vec{c}_γ^* , \mathbf{T}_ε aber einer zweizähligen Achse parallel $\vec{a}_\varepsilon^* - \vec{b}_\varepsilon^*$. Ein weiteres Indiz, das gegen eine eindeutige Beziehung der Domänen in γ und ε spricht, sind die verfeinerten Volumenanteile der Domänen: In der γ -Phase wurde ein Verhältnis von 0.89 : 0.11 ermittelt,²⁵ in der ε -Phase ergab sich dagegen ein Verhältnis von 0.51 : 0.49.

Diese beiden Phänomene können durch folgende Annahme plausibel erklärt werden: Beim Übergang von der γ - zur ε -Phase findet eine weitere Verzwillingung statt. Während der winzige untersuchte Kristallsplitter in der γ -Phase überwiegend in der Orientierung einer Domäne vorlag, so wurden bei der folgenden Verzwillingung beide Domänen zu etwa gleichen Teilen in je zwei neue Domänen untergliedert. Bei der Röntgenstrukturanalyse der ε -Phase konnten offensichtlich nur noch die Domänen gefunden werden, die der Majoritätsdomäne der γ -Phase entstammten. Für die Domänen, die aus der γ -Minoritätsdomäne hervorgegangen sein müssen, ist eine Streukraft zu erwarten, die um den Faktor 8 geringer ist; ein Übersehen dieser Domänen im Experiment ist daher sehr plausibel.

Beim Vergleich der hier untersuchten Phasen von $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ und zu WO_3 veröffentlichten Ergebnissen der Literatur konnte eine weitgehende strukturelle Übereinstimmung gefunden werden. Der einzig wesentliche Unterschied ist die Zuordnung der Raumgruppe $P2_1/c$ zur ε -Phase von $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$, die in Arbeiten zu WO_3 in der Raumgruppe Pc beschrieben wird. Die Raumgruppe $P2_1/c$ erschloss sich für $\varepsilon\text{-Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ aufgrund von Auslöschungsbedingungen, wie in Kap. 7.4.2 gezeigt wurde. Dass eine Beschreibung der Struktur prinzipiell auch in der Untergruppe Pc möglich ist, wurde dort ebenfalls erörtert; aufgrund verschiedener diskutierter Kriterien ist die Raumgruppe $P2_1/c$ jedoch am wahrscheinlichsten. Die Untersuchungen an WO_3 bestehen bis heute überwiegend aus RIETVELD-Verfeinerungen an Pulverproben (z. B.: SALJE *et al.*, 1997; WOODWARD *et al.*, 1997). Hier ist die Unterscheidung der beiden Raumgruppen und damit die Entscheidung für die korrekte Raumgruppe jedoch äußerst schwierig, wie an den simulierten Pulverdiffraktogrammen entsprechender Strukturmodelle in Abb. 7.28 (S. 237) gezeigt wurde. Die Wahl der Raumgruppe wurde in diesen Arbeiten nicht weiter begründet; es wurde diesbezüglich auf die erste Veröffentlichung verwiesen, die nur eine Bestimmung der Wolfram-Positionen präsentierte. Ähnlich wie in der vorliegenden Arbeit wurden hier verzwillingte Einkristalle untersucht und die Raumgruppe über Auslöschungen abgeleitet. Es wurde aber darauf hin-

²⁵ Da der untersuchte Kristall als winziger Splitter einem großen Kristall entnommen wurde, ist es nachvollziehbar, dass die Domänen hier ungleiche Anteile einnehmen können: Möglicherweise ist der Splitter nicht groß genug, um beide Domänen in gleicher statistischer Häufigkeit aufzuweisen.

gewiesen (SALJE, 1976): „No attempt has been made to refine (the oxygen parameters), on account of the bad quality of the investigated crystals.“ Der einzige aussagekräftige Hinweis, dass eine azentrische Raumgruppe, wie Pc , vorliegen muss, ergab sich aus Messungen des reziproken piezoelektrischen Effekts (SALJE und VISWANATHAN, 1975).²⁶ Etwa bei $T = 223 \text{ K}$ setzte eine spontane Polarisierung ein. Ein CURIE-WEISS-Verhalten wurde ausgeschlossen und ein Übergang in eine ferroelektrischen Phase postuliert. Piezoelektrizität erfordert eine nicht zentrosymmetrische Raumgruppe, Ferroelektrizität schränkt die möglichen Raumgruppen noch etwas weiter auf polare Raumgruppen ein (vgl. Kap. 2.1, S. 9). Pc ist sowohl azentrisch als auch polar (s. Tab. 2.1, S. 8; Pc gehört der Kristallklasse m an). Leider sind zu diesem Experiment keine Details beschrieben, die es erlauben würden, die Signifikanz der Resultate abzuschätzen. Es scheint bisher auch nicht wiederholt worden zu sein.

Möglicherweise gilt die gefundene Struktur der ϵ -Phase in der Raumgruppe $P2_1/c$ nur für $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$. Bei einem Vergleich der Abbildungen 7.27a,b (WO_3 -Modell Pc , SALJE *et al.*, 1997) mit 7.27e,f ($\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ -Modell $P2_1/c$) zeigt sich, dass die Strukturen höchst ähnlich sind. Die relevanten symmetriunabhängigen Strukturfragmente in Pc , die in $P2_1/c$ symmetrisch sind, weichen nicht sichtbar von jenen in $P2_1/c$ ab. Eine sorgfältige Prüfung der Symmetrie der WO_3 - ϵ -Phase ist daher notwendig. Aufgrund des metastabilen Charakters der δ -Phase empfiehlt sich eine Messung bei tiefen Temperaturen. Außerdem sollte ein Messverfahren eingesetzt werden, das piezoelektrische und strukturelle Untersuchungen an der gleichen Probe ermöglicht, um eine potentielle Abhängigkeit von probenspezifischen Merkmalen auszuschließen. (Bei $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ wurden die physikalischen Eigenschaften an einem verzwillingten Einkristall bestimmt, für die Strukturuntersuchung wurde ein Splitter desselben Kristalls verwendet, vgl. Kap. 7.2 – 7.4.) Bezüglich der Struktur der ϵ -Phase besteht bei WO_3 also auch weiterhin noch großer Klärungsbedarf. Die vorliegende Arbeit kann in diesem Umfang nur einen ersten Schritt dazu beitragen.

Modellvorstellungen

Hier sollen zunächst die wichtigen Ergebnisse der Strukturuntersuchung an $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ zusammengefasst werden. Diese sind von den ungeklärten Erscheinungen unabhängig, die im vorausgegangenen Abschnitt betrachtet wurden.

Die monokline ϵ -Phase konnte – in Analogie zu WO_3 – eindeutig als Tieftemperaturphase von $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ identifiziert werden. Danach muss die Einordnung der ϵ -Phase in einem gemeinsamen Symmetriestammbaum mit den anderen Phasen anders als bei BOCK und MÜLLER (2002a) erfolgen. Ungeachtet des Raumgruppentyps $P2_1/c$ bzw. Pc nimmt die Symmetrie beim Übergang von der monoklinen γ - zur monoklinen

²⁶ WO_3 -Pulver wurde zwischen zwei Platin-Platten einer Wechselspannung variabler Frequenz ausgesetzt. Die Reaktion des Pulvers wurde über Schall detektiert, der durch den variierenden Plattenabstand erzeugt wurde (SALJE und VISWANATHAN, 1975).

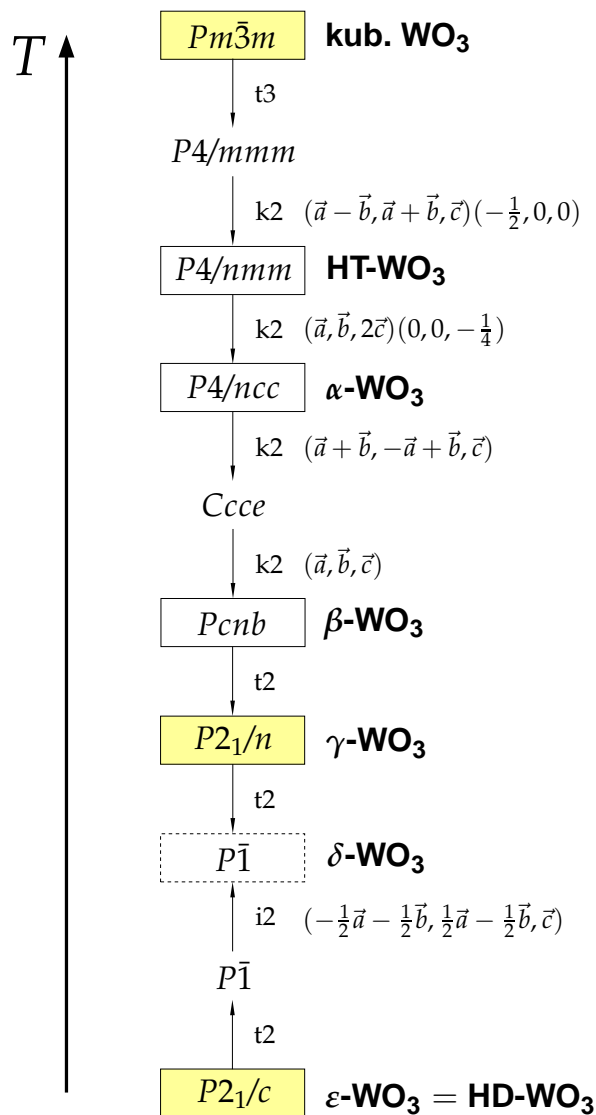


Abbildung 7.33: Modifizierter Symmetriestammbaum, der die Sequenz der Phasen nach den Erkenntnissen dieser Arbeit wiedergibt (s. Text). (HD, HT: Phasen bei hohem Druck (0.57 GPa) bzw. hoher Temperatur (1200 K). Farblich unterlegte Raumgruppen entsprechen $\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3$ -Phasen, die im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert und untersucht wurden.)

ε -Phase zu. Sowohl bei $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ als auch bei WO_3 gibt es starke Anzeichen dafür, dass die Zwischenphase δ nur einen metastabilen Zustand darstellt.

Metastabile Zustände sind insbesondere bei *chimie-douce*-Synthesen wichtige Reaktionsprodukte. Durch topotaktische Zusammenhänge zwischen der Mutter- und der Tochterphase (Strukturverwandtschaft) findet zunächst ein Übergang zur Tochterphase und nicht zur thermodynamisch stabilen Phase statt, die das eigentliche thermodynamische Minimum bei gegebenen Parametern repräsentiert. Die Tochterphase ist ein metastabiler Zwischenzustand, der von der thermodynamisch stabilen Phase durch eine Energiebarriere getrennt ist. Erst durch ein Überwinden der Energiebarriere werden wesentliche strukturelle Gemeinsamkeiten der Tochterphase mit der Mutterphase aufgebrochen und es kann sich die thermodynamisch stabile Phase ausbilden.

Durch eine analoge Betrachtung kann auch die δ -Phase als eine Art metastabiler Zustand verstanden werden. Die δ -Phase zeigt einerseits strukturelle Merkmale, die der γ -Phase ähnlich sind (ähnlich zu γ : Zelldimensionen), und andererseits Merkmale, die eine nahe Verwandtschaft zur ε -Phase aufzeigen (ähnlich zu ε : Oktaederverkippung $a^-b^-c^-$). Wenn bei den Übergängen $\gamma \leftrightarrow \varepsilon$ energetische Barrieren für das Aufbrechen dieser strukturellen Merkmale (andere Zelldimensionen, andere Oktaederverkippung) vorliegen, so stellt die δ -Phase tatsächlich eine Art metastabiler Phase zwischen γ und ε dar.²⁷

Wie zuvor diskutiert, sind die Phasenübergänge $\gamma \rightarrow \delta$ und $\delta \rightarrow \varepsilon$ von erster Ordnung. Aufgrund der Energiebarrieren zwischen den Phasen können die Phasen unterkühlt bzw. überhitzt werden. Dadurch treten Hysteresen auf. Dieser Effekt ist in Abb. 7.34 schematisch für zwei Phasen skizziert. Eine fiktive Reaktionskoordinate ρ misst die charakteristischen Änderungen des Übergangs. Im vorliegenden Fall würden dadurch die Gitterkonstanten, sowie die strukturellen Änderungen innerhalb der Zelle (Oktaederrotation) parametrisiert. Die Reaktionskoordinate hat eine analoge Bedeutung wie ein Ordnungsparameter bei Ordnungsübergängen. Bei $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ und WO_3 findet der Übergang $\gamma \dashrightarrow \varepsilon$, wie auf Seite 248 diskutiert, im Wesentlichen in zwei Schritten statt:

1. Rotation eines Teils der Oktaeder (γ : $a^-b^+c^-$, δ : $a^-b^-c^-$).
2. Anpassung der Gitterparameter an die ε -Phase.

In dem Bereich, wo die Reaktionskoordinate zwischen beiden Phasen liegt, kommt dadurch ein lokales Minimum in $E(\rho)$ zustande, das der δ -Phase entspricht (in der einfachen Illustration von Abb. 7.34 nicht mit eingezeichnet). Dieses lokale und flache Minimum wird zu beiden Seiten durch niedrige Energiebarrieren abgetrennt. Mit diesem Modell lässt sich die doppelte Hysterese im elektrischen Widerstand von $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$

²⁷ Der Übergang von der metastabilen zur thermodynamisch stabilen Phase ist in der *chimie-douce* im Gegensatz zum hier betrachteten System irreversibel. Dadurch wird die Argumentation bezüglich der δ -Phase jedoch nicht eingeschränkt.

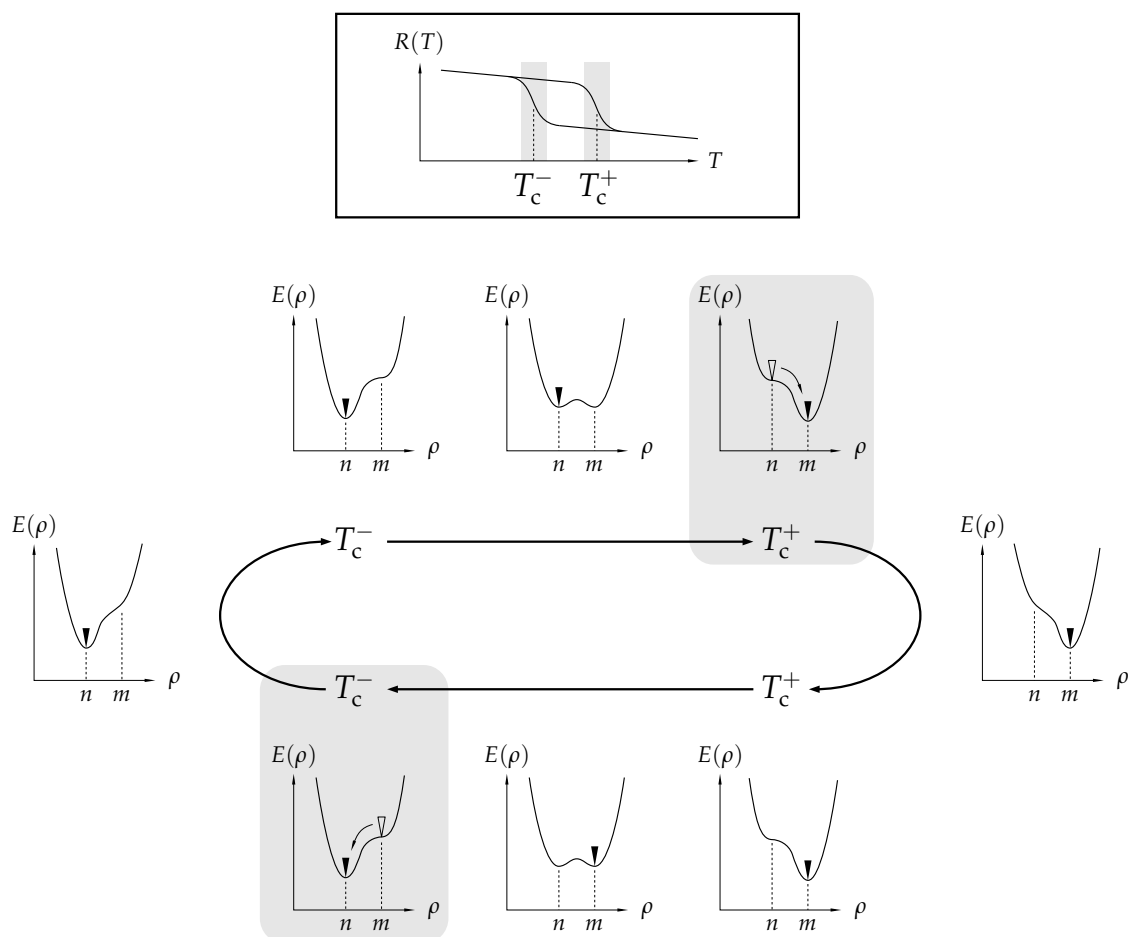


Abbildung 7.34: Modellvorstellung zur Erklärung des Hystereseffekts bei Phasenübergängen. Neben dem Temperaturverlauf einer für den Übergang charakteristischen Kenngröße $R(T)$ (im Fall von $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ der el. Widerstand) sind Diagramme $E(\rho)$ der GIBBS'schen freien Energie in Abhängigkeit von der Reaktionskoordinate ρ für verschiedene relevante Temperaturen dargestellt. Die Temperatur $T_c^{+/-}$ gibt den Übergang bei maximaler Überhitzung bzw. Unterkühlung des Phasenübergangs $m \leftrightarrow n$ an. Welche Phase bei welcher Temperatur vorliegt (Markierung durch schwarzen Pfeil) hängt von der „Vorgeschichte“ des Systems ab.

erklären, bei der die δ -Phase nur in einem sehr schmalen Temperaturintervall auftritt (Abb. 7.30, S. 242). Zugleich macht es plausibel, warum bei der spezifischen Wärme – bedingt durch das „thermische Schwanken“ der Messmethode – diffuse Maxima zustande kommen. Bei thermischem Schwanken ist die Form des $E(\rho)$ -Diagramms nicht konstant, da diese temperaturabhängig ist. Die Energiebarrieren zur nächsten Phase sind immer wieder kurzzeitig erniedrigt, so dass ein schleichender Übergang stattfindet. Dies kann nahe den Temperaturen geschehen, bei denen die thermodynamisch stabile Phase (globales Minimum) wechselt.

Eine außergewöhnliche strukturelle Erscheinung bei $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ und WO_3 ist die Erhöhung der Symmetrie zu tiefen Temperaturen. In der Kristallographie gilt die allgemein gültige Regel des Symmetrieabbaus beim Übergang der einen zur nächsten Phase. Dieses Prinzip ist konform mit dem JAHN-TELLER-Theorem, das besagt, dass sich die Geometrie eines Systems zu tiefen Temperaturen hin verringert, wenn symmetrieäquivalente (entartete) elektronische Zustände vorliegen, die ungleichmäßig besetzt sind. Die beim Abbau der Symmetrie auftretende Energiedifferenz kann durch thermische Energie aufgehoben werden. Die Übergänge finden daher erst beim Abkühlen statt, sobald eine ausreichend tiefe Temperatur, die entsprechende Übergangstemperatur erreicht ist. Wird die Symmetrie in mehreren Einzelschritten abgebaut, so kommt es zu einer Sequenz struktureller Phasenübergänge, die sich nach der Größe des frei werdenden Energiebetrags ordnen.

Eine Ausnahme für diese Regel bilden die hier studierten Systeme $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ und WO_3 . Bereits die große Zahl der nur fein zu differenzierenden Übergänge im Phasendiagramm zeichnen die Systeme aus (vgl. Abb. 7.33, S. 254). In der Tieftemperaturphase wird schließlich eine Symmetrienerhöhung von triklin auf monoklin realisiert.

Aus der Sicht der Festkörperphysik spricht zunächst kein Argument gegen die Zunahme von Symmetrie am Phasenübergang. Entscheidend ist nur, dass bei dieser Ordnung der Struktur ein Zustand erreicht wird, der energetisch bevorzugt wird. Demnach ist davon auszugehen, dass die Wechselwirkung, die die Energieabsenkung in diesem Fall bewirkt, von einer anderen Qualität ist als die Triebkraft, die die Phasenübergänge des Symmetrieabbaus bewirkt. Eine zufriedenstellende Beschreibung dieser Triebkräfte in WO_3 ist noch nicht erfolgt – das beobachtete Phänomen der Symmetriezunahme wurde in der Literatur bisher nicht diskutiert, oder überhaupt beachtet (bspw. bei BOCK und MÜLLER, 2002a).

Die vorliegende Arbeit beleuchtet diese Triebkräfte für die subtilen Verzerrungen in perowskitartigen Netzwerken etwas genauer. In Kap. 6.2 wurde durch den Strukturvergleich verschiedener Schichtsysteme unter Zuhilfenahme von DFT-Rechnungen ein möglicher Ansatz aufgezeigt: Die *Ausbildung von Ladungskonzentrationen* liefert einen effektiven Zugang, die Verzerrungen in den Übergangsmetalloxid-Oktaedern von perowskitartigen Systemen wie $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ oder WO_3 zu erklären. Diese Untersuchungen basieren auf detaillierten Kristallstruktur-Modellen, die u. a. auch Ziel der Untersuchungen an $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ waren. Eine entsprechend komplementäre Betrachtung

tung der Phasen in Form theoretischer Rechnungen ist daher ein naheliegender nächster Schritt, um die Rolle der Ladungskonzentrationen beim Symmetrieaufbau von γ nach ε zu klären. Dies wird in folgenden Arbeiten weiter verfolgt werden.

In Tieftemperatur-Messungen am Schichtsystem des keramischen MTOs fanden sich erste Hinweise darauf, dass hier eine Ordnung von Ladungskonzentrationen stattfindet, die auch eine Ordnung der Struktur nach sich zieht (MILLER *et al.*, 2006). Ein ähnlicher Effekt mag für den Symmetrieanstieg in $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ und WO_3 verantwortlich sein.

8 Zusammenfassung

Im Mittelpunkt dieser Arbeit stehen die metallorganischen Bronzen Poly-MTO und keramisches MTO, die aus dem Monomer Methyltrioxorhenium (MTO) gebildet werden. Bereits das monomere MTO ist aufgrund seiner chemischen Eigenschaften Gegenstand intensiver Forschung. So konnte ein breit gefächertes Einsatzgebiet für MTO als Katalysator in der chemischen Industrie erschlossen werden (HERRMANN *et al.*, 1994, 1993a,b, 1991a; HERRMANN und WANG, 1991a,b; HERRMANN *et al.*, 1991b,c; HERRMANN, 1990; HERRMANN *et al.*, 1989; THIEL *et al.*, 1993). Damit sind natürlich auch die polymeren Modifikationen, über die bisher nur ein begrenztes Wissen vorliegt, von höchstem Interesse bezüglich potentieller katalytischer Applikationen. Erste entsprechende Ansätze ergaben sich im Verlauf dieser Arbeit: Bei Anwesenheit von keramischem MTO kann beispielsweise eine Polymerisation von funktionalisierten Olefinen wie Tetrathiafulvalen beobachtet werden. Neben diesen außergewöhnlichen chemischen Eigenschaften zeichnen sich die polymeren Formen des MTO aber auch durch besondere physikalische und strukturelle Merkmale aus, die in dieser Arbeit aufgeklärt und interpretiert wurden.

Die Synthese des kupferfarben glänzenden Poly-MTO ist zwar bereits seit Anfang der neunziger Jahre bekannt (HERRMANN *et al.*, 1992), mit welchen chemischen Vorgängen diese Polymerisation verbunden ist, steht jedoch noch im Zentrum wissenschaftlicher Untersuchungen (HERRMANN *et al.*, 2006; SCHERER *et al.*, in Vorbereitung). Auch der strukturelle Aufbau von Poly-MTO konnte bis *dato* nicht verifiziert werden. Es wurden Modelle diskutiert, die sich ausschließlich auf indirekte Methoden wie Spektroskopie, quantenchemische Rechnungen und chemische Plausibilität stützten. Über direkte Methoden wie Röntgen- und Elektronenstrahlbeugung konnte bislang lediglich die Metrik der Elementarzelle und die Wahrscheinlichkeit bestimmter Symmetrien erschlossen werden. So wurden starke Anhaltspunkte für einen schichtartigen Aufbau gefunden, bei dem interkaliertes Wasser eine strukturgebende Rolle spielt (SCHERER, 1994; HERRMANN *et al.*, 1995), eine unabhängige Strukturlösung scheiterte jedoch. Für diesen Zweck wurde nun ein spezielles Röntgenbeugungsverfahren eingesetzt, das verschiedene Schwachstellen klassischer Verfahren kompensiert und durch die Möglichkeit einer *in-situ*-Synthese eine hohe Probenqualität gewährleistete. Anhand der gewonnenen Pulverdiffraktogramme gelang erstmalig eine Strukturlösung von Poly-MTO – ohne dass Startmodelle oder andere strukturelle Vorannahmen zugrunde gelegt wurden. Die Struktur setzt sich aus $\{\text{CH}_3\text{ReO}_3\}_\infty$ -Schichten zusammen, die über Sauerstoffatome verknüpft sind und eine alternierende Stapelabfolge bezüg-

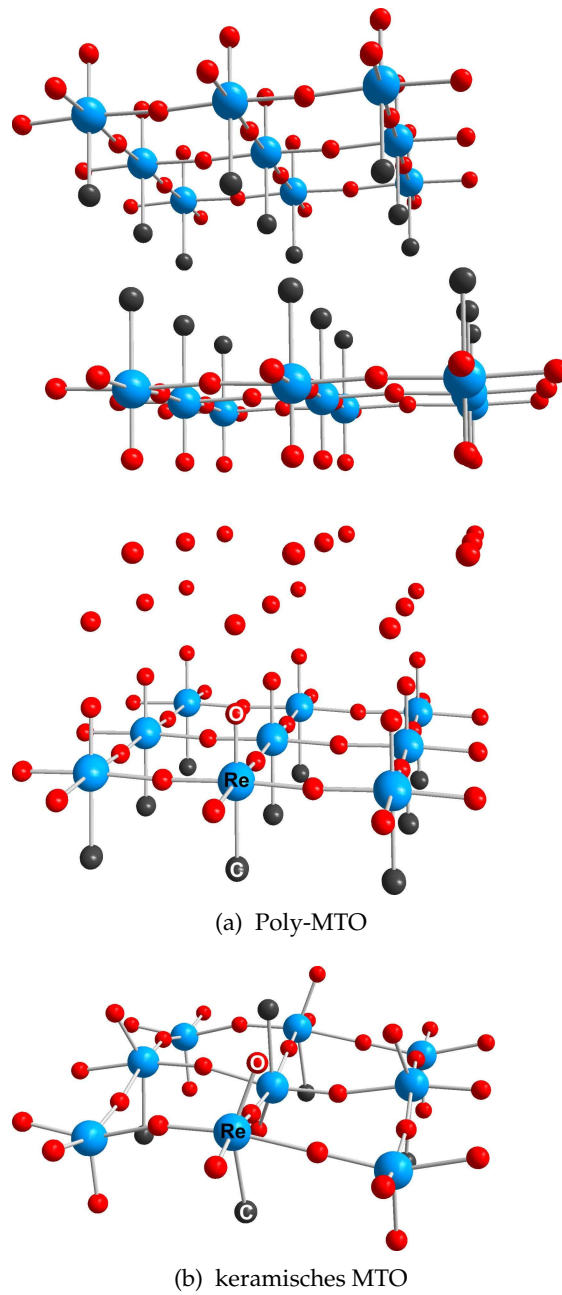


Abbildung 8.1: Strukturmodelle von Poly-MTO und keramischem MTO (Darstellung ohne Wasserstoffatome).

lich der Orientierung von Methyl- und Oxo-Gruppen aufweisen. Jedes Rhenium-Atom ist dabei annähernd oktaedrisch koordiniert. Zwischen den Schichten, dort wo sich die Oxo-Gruppen gegenüber stehen, vermittelt eine interkalierte Wasserschicht über Wasserstoffbrücken eine chemische Vernetzung. Die Ausrichtung der Liganden optimiert sowohl hydrophile als auch hydrophobe Wechselwirkungen zwischen den Schichten und stabilisiert so den Schichtaufbau von Poly-MTO. Komplementäre spektroskopische, chemische und physikalische Analysen unterstützen dieses Strukturmodell. (Kapitel 5.1, Kapitel 5.2.)

Bei Versuchen, durch variierende Syntheseparameter die Stabilität von Poly-MTO zu erhöhen, das beispielsweise unter Druck depolymerisiert, wurde eine weitere polymere Modifikation von MTO entdeckt, die sich trotz einiger gemeinsamer Eigenschaften signifikant von Poly-MTO unterscheidet. Während Poly-MTO aus einer wässrigen MTO-Lösung gewonnen wird, erfolgt die Synthese dieser neuen Modifikation vollkommen frei von Wasser. Aufgrund seiner außerordentlichen Härte und mechanischen Stabilität wurde für dieses Polymer die Bezeichnung „keramisches MTO“ gewählt. Wie Poly-MTO weist auch keramisches MTO ein kupferfarbenes, metallisches Erscheinungsbild auf, das auf die Selbstreduktion des Systems durch die Abspaltung von Methyl-Gruppen zurückgeführt wird. Mit seiner stabilen Beschaffenheit eignet sich keramisches MTO deutlich besser als Poly-MTO für verschiedene physikalische Messmethoden und damit für eine genaue physikalische Charakterisierung.

Die Strukturaufklärung von keramischem MTO stellte sich als noch schwieriger heraus als bei Poly-MTO. Dies liegt weniger an einer mangelnden Probenqualität als vielmehr an den einzigartigen strukturellen Eigenschaften von Poly-MTO. Die gesammelten Erkenntnisse aus Infrarot-, Festkörper-NMR- und ESR-Spektroskopie, Messungen der magnetischen Suszeptibilität und spezifischen Wärme sowie aus der Röntgenpulverdiffraktometrie führten konsistent zu der Erkenntnis, dass es sich hier um eine Struktur mit rein zweidimensionalen Charakteristika handelt. Diese darf nicht mit Schichtstrukturen wie Graphit, Molybdändisulfid oder auch Poly-MTO verwechselt werden, bei denen eine Stapelung von Schichten mit schwacher chemischer Bindung auftritt (turbostratische Schichtanordnung). Eine sorgfältige Auswertung der Beugungsphänomene an keramischem MTO ließ darauf schließen, dass sich die Struktur durch eine *subperiodische Raumgruppe* beschreiben lässt. Diese steht für eine periodische Anordnung innerhalb einer einzelnen Schicht; zwischen den Schichten existiert dagegen keinerlei systematische Anordnung (auch kein annähernd homogener Schichtabstand). Auch physikalische Untersuchungen an keramischem MTO zeigen ein zweidimensionales Verhalten: Die Phononenbeiträge zur spezifischen Wärme können nur mit dem Ansatz dominierender zweidimensionaler Terme beschrieben werden. Außerdem nähert sich die spezifische Wärme zu hohen Temperaturen nicht dem herkömmlichen dreidimensionalen DULONG-PETIT-Limit, sondern vielmehr dem entsprechenden Wert für zweidimensionale Strukturen. Ein ähnlich unkonventionelles, zweidimensionales Verhalten legt keramisches MTO auch im elektrischen Widerstand an den Tag.

(Kapitel 5.3.)

Theoretische Strukturuntersuchungen in Form von Geometrieoptimierungen ergänzen die experimentell schwer zugänglichen Strukturinformationen zu keramischem MTO. Zudem gewähren sie einen Einblick in dessen elektronische Struktur. So wurde die komplexe Bandstruktur des theoretischen Modells von keramischem MTO analysiert und interpretiert. Es konnte aufgezeigt werden, dass sich ausgehend von einer Rhenium-Einheit (CH_3ReO_3) durch eine Vergrößerung der asymmetrischen Einheit auf vier Rhenium-Einheiten unter Berücksichtigung der partiellen Reduktion durch Methyl-Gruppen-Eliminierung ($3 \times \text{CH}_3\text{ReO}_3$, $1 \times \text{ReO}_3$) ein einzelnes Leitungsband ausbilden kann. Dieses halb besetzte Leitungsband weist einen t_{2g}^* -Charakter auf und setzt sich im Wesentlichen aus Beiträgen von $\text{Re } 5d_{xy}$ - und $\text{O } 2p$ -Atomorbitalen zusammen. Eine Zerlegung der Zustandsdichte in partielle DOS der einzelnen Rhenium-Zentren zeigt, dass das demethylierte Rhenium-Zentrum am stärksten zu diesem Kristallorbital beiträgt. Neben diesen delokalisierten Kristallorbitalen treten aber auch solche mit molekularem Charakter auf, die keine signifikante Dispersion im k -Raum aufweisen. Diese lokalisierten Orbitale lassen sich nach den Beiträgen der einzelnen Strukturfragmente klassifizieren: Sie gehen insbesondere auf die $\text{Re}-\text{C}$ -Bindungen und die Bindungen innerhalb der Methyl-Gruppen zurück. Die Ausbildung eines Leitungsbands erklärt ferner, warum nach experimentellen Erkenntnissen bereits ein sehr geringer Anteil an reduzierten Rhenium-Zentren ($\text{Re } 5d^1$) von 8 – 25 % für elektrische Leitfähigkeit ausreicht, denn bereits bei einem Demethylierungsgrad von 25 % ist das Leitungsband halb besetzt. Ansätze nach der Perkolationstheorie sagen dagegen eine Leitfähigkeit erst ab 31 – 59 % voraus. (Kapitel 5.4.)

Um die außergewöhnlichen zweidimensionalen physikalischen und strukturellen Eigenschaften von Poly-MTO und keramischem MTO besser verstehen und einordnen zu können, wurden weitere zweidimensionale Referenzsysteme untersucht. Hierfür wurden zwei Metalloxid-Schichtsysteme ausgewählt, bei denen das Übergangsmetall-Zentrum ebenfalls formal in einer d^0 -Elektronenkonfiguration und oktaedrischer Koordination vorliegt: $\text{MoO}_3 \cdot (4,4'\text{-Bipyridin})_{0.5}$ und Tungstit $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Beide Systeme wurden synthetisiert und sorgfältig chemisch und strukturell charakterisiert. Im Gegensatz zu Poly-MTO und keramischem MTO liegt in diesen Referenzsystemen keine kovalente Metall-Kohlenstoff-Bindung vor; Autoreduktionsprozesse wie die Demethylierung bei Poly-MTO und keramischem MTO können in diesen Systemen demnach nicht stattfinden.

Das hybride Molybdänoxid-Schichtsystem $\text{MoO}_3 \cdot \text{Bipy}_{0.5}$ bildet wie Poly-MTO und keramisches MTO ein zweidimensionales Netzwerk aus eckenverknüpften Oktaedern. Da der Ligand 4,4'-Bipyridin ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$), der die Schichten untereinander verbindet, durch jeweils ein freies Elektronenpaar als Donor wirkt, liegen formal $\text{Mo } 4d^0$ -Metall-Zentren vor. Bei der Strukturaufklärung mittels Einkristalldiffraktometrie wurden zwei gleichzeitig auftretende Strukturvarianten entdeckt, die im Wesentlichen zwei unterschiedlichen Orientierungen ein und derselben Schichtstruktur entsprechen. Dieses

Phänomen war in der Literatur bisher nicht dokumentiert. Allerdings musste dies für eine präzise Strukturverfeinerung in Form einer Fehlordnung berücksichtigt werden. Mit Tungstit wurde ein System gewählt, dessen Schichten ähnlich zu Poly-MTO über Wassermoleküle verbrückt sind. Allerdings fungiert hier das Wassermolekül als Donorligand, der die oktaedrische Koordination des Wolfram-Atoms in formaler $5d^0$ -Konfiguration vervollständigt. Schließlich wurde mit dem dritten Referenzsystem ein Schritt zu dreidimensionalen Strukturen vollzogen: γ - WO_3 kann aus Tungstit durch Deinterkalation von Wasser dargestellt werden. (Kapitel 6.1, Kapitel 6.2.)

In einem ausführlichen Vergleich der analysierten Strukturen von Poly-MTO, keramischem MTO, $\text{MoO}_3\cdot\text{Bipy}_{0.5}$ und Tungstit wurden einige grundlegende Strukturmerkmale solcher Systeme (Übergangsmetalloxid-Schichtsysteme mit oktaedrisch koordinierten Metallzentren in d^0 -Konfiguration) entdeckt: In axialer Richtung, senkrecht zur Schichtebene, steht die kurze Bindung ($\text{M}=\text{O}$) in trans-Position zur Metall-Donor- ($\text{M}-\text{L}$) beziehungsweise Metall-Kohlenstoff-Bindung ($\text{M}-\text{C}$, bei Poly-MTO und keramischem MTO). Aufgrund des starken trans-Einflusses der Oxo-Gruppe werden die gegenüberliegenden $\text{M}-\text{L}$ - beziehungsweise $\text{M}-\text{C}$ -Bindungen signifikant geschwächt und aufgeweitet. Auch in der Vernetzungsebene treten unterschiedliche Metall-Sauerstoff-Bindungslängen auf, die in Form einer Alternierung von kurzen und langen Bindungen entlang einer jeweiligen Bindungsrichtung ausgeprägt sind. Eine Analyse der Bindungswinkel zeigte, dass die alternierenden Bindungsabstände zusammenhängt ($\angle(\text{O}-\text{Re}-\text{O}) < 180^\circ$). Es wird eine klare gegenseitige Abhängigkeit zwischen der Stärke der Alternierung und der Abwinkelung festgestellt. Zur Interpretation dieser geometrischen Ausprägungen, die dem klassischen VSEPR-Konzept (*valence shell electron pair repulsion*) widersprechen, kann ein neues *erweitertes VSEPR-Modell* herangezogen werden. Hier werden weniger die Elektronenpaare als vielmehr die lokalen, längeninduzierten Ladungskonzentrationen als repulsive Elemente betrachtet, die in der Valenzschale des Übergangsmetallatoms auftreten. Bedingt durch die Beiträge der besetzten Metall- d -Orbitale zur Ladungsdichte werden solche Ladungskonzentrationen auch gegenüber von kovalent gebundenen Metall-Ligand-Bindungen gefunden. Die alternierenden Bindungslängen, sowie die Bindungsabwinkelungen erklären sich damit als „Ausweichen“ von Ladungskonzentrationen und bindender Ladungsdichte. Die beschriebenen strukturellen Merkmale erfüllen alle exemplarisch ausgewählten d^0 -Übergangsmetalloxid-Schichtsysteme. Anhand des Systems γ - WO_3 wurde ebenfalls gezeigt, dass sich diese Systematik offenbar auch auf dreidimensionale d^0 -Übergangsmetalloxid-Systeme übertragen lässt. (Kapitel 6.3.)

Poly-MTO und keramisches MTO grenzen sich zu jenen Referenzsystemen dadurch ab, dass in den metallorganischen Bronzen formal ein Teil der Rhenium(VII)-Zentren durch Eliminierung von Methyl-Gruppen zu Rhenium(VI)-Zentren reduziert wurde, was wiederum die Ausbildung eines Leitungsbands ermöglicht. Für vergleichende Untersuchungen wurde deshalb auch versucht, die Systeme Tungstit $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ und

γ - WO_3 zu reduzieren. Um Reduktionsmechanismen einzusetzen, die denen in Poly-MTO und keramischem MTO möglichst nahe kommen, wurde eine Substitution von Wolfram- d^0 -Zentren durch Rhenium- d^1 -Zentren angestrebt. Hierfür waren bisher keine geeigneten Syntheserouten bekannt. Zur Herstellung von $\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ aus Natriumwolframat und MTO ist deshalb ein spezifisches *chimie-douce*-Verfahren entwickelt worden. Die gewonnenen Mischphasenpulver $\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ von hoher kristalliner Qualität können mit einem Rhenium-Anteil von $x = 0.014$ bis 0.12 synthetisiert werden. Durch ihr dunkelgraues Erscheinungsbild unterscheiden sich diese Phasen optisch deutlich von dem gelben $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – bereits bei geringster Rhenium-Dotierung. Durch Beugungsstudien und RIETVELD-Verfeinerungen konnten in Abhängigkeit vom Dotierungsgrad strukturelle Unterschiede zur undotierten Startverbindung nachgewiesen werden. Metallische Leitfähigkeit wie bei den metallorganischen Bronzen konnte hier durch Rhenium-Dotierung nicht erreicht werden; bei höheren Rhenium-Anteilen kommt es zur Phasenseparation und zur Bildung von ReO_3 . (Kapitel 4.1, Kapitel 7.1.)

Durch Dehydration wird eine dreidimensionale Vernetzung der Schichtstrukturen eingeleitet; so können aus den $\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Proben auch polykristalline monokline γ - $\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3$ -Mischphasen gewonnen werden. Mischphasen mit höherem Rhenium-Gehalt können nur durch ein spezielles Hochdruck-Hochtemperatur-Verfahren hergestellt werden. Exemplarisch wurde so eine $\text{Re}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{O}_3$ -Pulverprobe erzeugt, die bereits ein metallisches Erscheinungsbild und auch eine zu ReO_3 analoge kubische Struktur aufweist. Offensichtlich ist ein Zusammenhang zwischen der Ausbildung des metallischen Zustands und der erhöhten Kristallsymmetrie gegeben. (Kapitel 4.3, Kapitel 7.1.)

Für eine detaillierte kristallographische Charakterisierung gelang in dieser Mischungsreihe die Synthese eines $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ -Einkristalls. Hierfür kam die Technik des chemischen Transports in einer angepassten Form zum Einsatz: Durch die volatile Natur des ReO_3 bei hohen Temperaturen kann dieses sowohl als Transportmittel als auch als Reaktionspartner für WO_3 fungieren. Aufgrund dieser Doppelfunktion des ReO_3 bei der Reaktion können mit dem Verfahren nur Kristalle mit einem festen Rhenium-Gehalt von $x = 0.02$ gezüchtet werden. Wie isostrukturelle WO_3 -Kristalle besitzt auch der geschaffene $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ -Kristall eine verzwilligte Kristallstruktur, die aufgrund der pseudokubischen Metrik als Pseudomeroedrie klassifiziert wird. Um dennoch eine fundierte und gesicherte Strukturlösung anhand einer Röntgenbeugungsstudie zu ermöglichen, wurden eingangs dieser Arbeit allgemeine kristallographische Erkenntnisse über das Phänomen der Verzwilligung in einem Kompendium zusammengefasst und kritisch betrachtet. Auf dieser Grundlage wurden ausgewählte Messbedingungen zur Untersuchung des Kristalls angewandt und eine sorgfältige Auswertung der ermittelten Daten durchgeführt, wobei herkömmliche Verfahren zum Teil durch proprietäre Strategien ergänzt oder ersetzt wurden. Schließlich konnten temperaturabhängig verschiedene strukturelle Phasen des $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ -Kristalls bestimmt werden. Aufgrund der nahen Verwandtschaft zu WO_3 konnten zu den WO_3 -

Phasen isotype Strukturen gefunden werden. (Kapitel 3, Kapitel 4.2, Kapitel 7.3, Kapitel 7.4.)

Die Struktur und die physikalischen Eigenschaften des $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ -Einkristall wurden von Raumtemperatur bis hin zu tiefen Temperaturen untersucht. Dabei wurden zwei Phasenübergänge erster Ordnung ermittelt, die mit einem starken Hysterese-Verhalten verbunden sind. Bei Raumtemperatur liegt eine monokline γ -Phase der Raumgruppe $P2_1/n$ vor (isotyp zu $\gamma\text{-WO}_3$), unterhalb von 235 K wurde eine monokline ε -Phase gefunden. Auch hier stimmt die gefundene Metrik von $\varepsilon\text{-Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ mit $\varepsilon\text{-WO}_3$ überein, dasselbe gilt für die Übergangstemperatur. Allerdings wurde die Struktur in der Raumgruppe $P2_1/c$ gelöst, während $\varepsilon\text{-WO}_3$ in der Literatur der Raumgruppe Pc zugeordnet wird. Da die Präzision des hier aufgestellten Modells basierend auf Einkristalldaten die veröffentlichten kristallographischen Daten zu WO_3 (Pulverdaten) übertrifft, müssen starke Zweifel an der in der Literatur postulierten Raumgruppe Pc für $\varepsilon\text{-WO}_3$ erhoben werden. Führt man eine Simulation von Pulverdiffraktogrammen von $\varepsilon\text{-WO}_3$ in den Raumgruppen Pc und $P2_1/c$ durch, so wird deutlich dass die resultierenden Diffraktogramme praktisch nicht unterscheidbar sind. Die Zweifel an der Korrektheit der Raumgruppe Pc werden auch dadurch gestützt, dass eine monokline Hochdruckphase von WO_3 in der Raumgruppe $P2_1/c$ bekannt ist, deren Struktur sich ebenfalls nicht signifikant von der des $\varepsilon\text{-WO}_3$ unterscheidet. Diese Hochdruckphase stellt somit wahrscheinlich keine eigenständige WO_3 -Phase dar, sondern ist mit $\varepsilon\text{-WO}_3$ identisch. (Kapitel 7.5)

Sämtliche Kriterien, die zur Auswahl der korrekten Raumgruppe führten, wurden kritisch geprüft. Bei den Messungen am Einkristall wurde besonderes Augenmerk darauf gelegt, dass die gegenseitige Lage der Zellen von $\gamma\text{-Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ und $\varepsilon\text{-Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ eindeutig erfasst werden kann. Aufgrund der pseudokubischen Symmetrie kann dies aus der Struktur allein nicht erschlossen werden. Damit konnten die Transformationsmatrizen bestimmt werden, die die gegenseitige Orientierung der γ - und ε -Zellen zueinander und deren Zwillingsdomänen untereinander beschreiben. (Kapitel 7.2, Kapitel 7.3, Kapitel 7.4)

Beim Vergleich der relativen Lage der Zwillingsdomänen in γ - bzw. in $\varepsilon\text{-Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ fällt auf, dass die jeweiligen Zwillingselemente nicht identisch sind. Dieser scheinbare Widerspruch lässt sich erklären, wenn angenommen wird, dass beim Übergang von der γ - zur ε -Phase ein zusätzliches Symmetrieelement verschwindet und zu einer entsprechenden Verzwillingung führt. Von den zu erwartenden vier Zwillingsdomänen der ε -Phase wurden jedoch nur diese beiden gefunden. Die beiden anderen Domänen bildeten sich aus der Minoritätsdomäne der γ -Phase und lieferten damit so geringe Streubeiträge, dass sie bei der Suche nach vorhandenen reziproken Gittern nicht mehr erfasst wurden. Diese Annahme wird durch die verfeinerten Volumenverhältnisse der Domänen in der γ - und ε -Phase von 0.873(1)/0.127(1) bzw. 0.510(3)/0.490(3) gestützt.

Mit kontinuierlichen Röntgenmessungen bei abnehmender Messtemperatur konn-

te zwischen der γ - und der ε -Phase keine δ -Phase von $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ gefunden werden, wie sie bei WO_3 in einem schmalen Stabilitätsbereich vorausgesagt wird. Entsprechende Zusatzreflexe, die weder der γ - noch der ε -Phase zugeordnet werden konnten und auf eine δ -Phase hindeuteten, traten nur intermediär auf, konnten aber nicht über einen ausreichend langen Zeitraum (1 Tag) hinweg beobachtet werden, um eine Röntgenbeugungsstudie der δ -Phase aufzunehmen. Es wurde die Schlussfolgerung getroffen, dass die sog. δ -Phase nur eine metastabile Zwischenphase darstellt, was mit hoher Wahrscheinlichkeit auch für den Fall von WO_3 zutrifft. Diese Phase weist bei WO_3 nach Literaturangaben eine triklinische Raumgruppe ($P\bar{1}$) auf und stellt damit die größte gemeinsame Untergruppe bezüglich der Symmetrie der γ - und der ε -Phase dar. Ein Übergang zwischen diesen Phasen kann damit nur über einen Zwischenzustand wie in der δ -Phase vollzogen werden – dies bekräftigt auch eine Analyse der einzelnen Strukturmerkmale der γ -, δ - und ε -Phase von WO_3 . Die Stabilität dieses intermediären Zustands zwischen den dominierenden, thermodynamisch stabilen Phasen γ und ε ist offenbar nur sehr schwach ausgeprägt. Entsprechend kann die WO_3 - δ -Phase auch nur in einem sehr schmalen Temperaturintervall im Vergleich zu den anderen Phasen beobachtet werden.

Die Phasenübergänge, die sich bei $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ vollziehen, bergen noch einen weiteren interessanten Aspekt: Nach allgemeiner Lehrbuchmeinung sind strukturelle Phasenübergänge mit einem Symmetrieabbau zu tieferen Temperaturen hin verbunden. Entsprechend ließen sich zusammenhängende Phasen in einen Symmetriestammbaum aus direkten Gruppe-Untergruppe-Beziehungen entlang abnehmender Symmetrie einordnen. Beim Übergang von $\gamma\text{-Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ ($P2_1/n$, $V = 425 \text{ \AA}^3$) zu $\varepsilon\text{-Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ ($P2_1/c$, $V = 208 \text{ \AA}^3$) wurde allerdings eine *Erhöhung* der Symmetrie der Elementarzelle um den Index 2 nachgewiesen. Damit wird mit $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ ein Gegenbeispiel aufgezeigt, das das Paradigma eines uneingeschränkten Symmetrieabbaus widerlegt. Eine Auswertung der über die Phasen des WO_3 publizierten Ergebnisse deutet auf entsprechende Inkonsistenzen hin: Anhand des Prinzips des Symmetrieabbaus wurde ein Symmetriestammbaum der WO_3 -Phasen veröffentlicht, der auch die ε -Phase umfasst. Dieser widerspricht allerdings der Phasenabfolge, die experimentell beobachtet wurde. (Kapitel 7.5)

So bleiben im Rahmen dieser Dissertation noch einige Fragen offen, für die lediglich eine plausible Erklärung geliefert werden kann. Ein eindeutiger Nachweis muss an dieser Stelle ausbleiben. Es erscheint jedoch sehr lohnenswert, den Ansatz der Einkristalldiffraktometrie zur Klärung der strukturellen Anomalien in $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ und WO_3 weiter zu verfolgen, da er hier bereits seine Effizienz unter Beweis stellte. Grundlage weiterer Experimente können die zusammengetragenen Erkenntnisse bezüglich verzwillingter Kristalle, die eingesetzten Strukturlösungsstrategien sowie die erzielten Ergebnisse dieser Arbeit sein. Kombiniert man die gefundenen Transformationsmatrizen zur ε -Phase mit dem Zwillingsselement der γ -Phase, so können alle vier vermuteten Domänen der ε -Phase konstruiert werden. Mit diesem Wissen zur gegenseitigen Lage

der Zwillingsdomänen müsste beispielsweise auch ein Experiment mit Einzelzählrohr zur vollständigen Erfassung aller Reflexe geeignet sein. Dieses könnte möglicherweise noch besser aufgelöste Intensitäten und damit eine bessere Grundlage für die Strukturverfeinerung liefern. Eine genauere Untersuchung der Wolframtrioxid-Phasen lohnt sich nicht nur aufgrund kristallographischen Interesses, sie kann auch für mögliche Applikationen relevant sein. Wolframtrioxid bildet beispielsweise das Basismaterial für die gängigsten NO_x -Gassensoren oder für elektrochrome und photochrome Scheiben.

A Kristallographische Daten

A.1 Poly-Methyltrioxorhenium

Für die Strukturstudie von Poly-MTO wurde ein spezielles Röntgenpulverdiffraktionsverfahren benutzt. Dies erfordert einige angepasste Korrekturen und Konvertierungen, um das Datenformat kompatibel zu konventionellen Rietveldprogrammen zu machen. Das Messverfahren, die Probeneigenschaften und die einzelnen Bearbeitungsschritte werden in Kap. 5.1 ausführlich behandelt. Die folgenden Tabellen geben die kristallographischen Daten des finalen Strukturmodells wieder.

Kristallparameter	
Empirische Formel	$\text{ReO}_3(\text{CH}_3)_x \cdot y(\text{H}_2\text{O})$
molare Masse [g/mol]	262.22
Kristallitform und -farbe	Plättchen; kupferfarben
Probenmasse [mg]	6
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$P4/nmm$ (Int. Tab. Nr.: 129)
a [Å]	3.7607(4)
c [Å]	16.669(3)
V [Å ³]	235.75(6)
Z	2
ρ_{calc} [g/cm ³]	3.6940(9)
$F(000)$	226
$\mu(\text{Mo } K_\alpha)$ [mm ⁻¹]	25.66

Tabelle A.1: Kristallparameter zur Strukturanalyse von Poly-MTO.

Messparameter	
Goniometer	EULER-Vierkreisdiffraktometer (Huber)
Röntgenröhre	Drehanode (FR591 Bruker)
Röhrenleistung [kV; A]	50; 60
Kollimator [mm]	0.3
$\lambda(\text{Mo } K_\alpha)$ [Å]	0.71073
Temperatur [K]	400(1)
Belichtungszeit [min]	30
min. / max. Beugungswinkel 2θ [°]	3.0 / 40.4
BRAGG-Reflexe	102

Tabelle A.2: Messparameter zur Strukturanalyse von Poly-MTO.

Verfeinerung	
Strukturlösung	PATTERSON-Synthese [†]
Anz. verfeinerter Parameter	17
LP-Korrektur	mittels FULLPROF [‡]
Absorptionskorrektur	—
Extinktionskorrektur	—
Offset Ursprung [°]	−0.039(3)
Profil-Halbwertsbreiten (<i>U</i> ; <i>V</i> ; <i>W</i>)	−0.154; 0.517; 0.051(1)
Vorzugsorientierung <i>G</i>	1.024(4)
R_B	13.9
R_F	13.5
R_{wp}	28.9
Güte <i>S</i> (<i>goodness of fit</i>)	3.3

Tabelle A.3: Daten der Strukturverfeinerung von Poly-MTO. ([†]Expo2004, ALTOMARE *et al.*, 2004; [‡]RODRÍGUEZ-CARVAJAL, 2001.)

Atom	WYCK.-Pos.	Symm.-El.	x	y	z	U_{iso}
Re	2c	4mm	0.25	0.25	0.2811(3)	0.120(2)
O1	2c	4mm	0.25	0.25	0.182(2)	0.025(5)
O2	4f	2mm.	0.75	0.25	0.2849(16)	0.025(5)
O3	2c	4mm	0.25	0.25	0.0569(19)	0.025(5)
C	2c	4mm	0.25	0.25	0.407(3)	0.025(5)

Tabelle A.4: Atomparameter der Struktur von Poly-MTO.

Atom 1	Atom 2	Symm.-Op. 2	d [Å]
Re	O1	x, y, z	1.6519(337)
	O2	$-1 + x, y, z$	1.8814(9)
	O2	x, y, z	1.8814(9)
	O2	$0.5 - y, -1 + x, z$	1.8814(9)
	O2	$0.5 - y, x, z$	1.8814(9)
	C	x, y, z	2.0986(503)
O1	Re	x, y, z	1.6519(337)
	O3	x, y, z	2.0853(460)
	Re	x, y, z	2.0986(503)
O2	Re	$1 + x, y, z$	1.8814(9)
	Re	x, y, z	1.8814(9)
O3	O1	x, y, z	2.0853(460)

Tabelle A.5: Bindungslängen in Poly-MTO.

Atom 1	Atom 2	Symm.-Op. 2	Atom 3	Symm.-Op. 3	\angle [°]
O1	Re	x, y, z	O3	x, y, z	91.929(827)
O1	Re	x, y, z	C	x, y, z	180
O2	Re	x, y, z	O3	$0.5 - y, -1 + x, z$	89.935(675)
O2	Re	x, y, z	O3	$-1 + x, y, z$	176.141(686)
Re	O2	x, y, z	Re	$1 + x, y, z$	176.141(946)

Tabelle A.6: Bindungswinkel in Poly-MTO.

A.2 $\text{MoO}_3 \cdot (4,4'\text{-Bipyridin})_{0.5}$

Kristallparameter	
Empirische Formel	MoO ₃ NC ₅ H ₄
Kristallform und -farbe	Fragment; orange, transparent
Kristallmaße [mm]	0.09 × 0.08 × 0.04
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Int. Tab. Nr.: 14)
<i>a</i> [Å]	7.5380(4)
<i>b</i> [Å]	7.3554(5)
<i>c</i> [Å]	22.4020(17)
β [°]	90.127(5)
<i>V</i> [Å ³]	1242.08
<i>Z</i>	4
ρ_{calc} [g/cm ³]	2.375
<i>F</i> (000)	856
μ [mm ⁻¹]	2.046

Tabelle A.7: Kristallparameter zur Strukturanalyse von MoO₃·Bipy_{0.5}.

Messparameter	
Goniometer	EULER-Vierkreisdiffraktometer (Huber)
Röntgenröhre	Drehanode FR591 (Bruker)
Röhrenleistung [kV; mA]	50; 60
$\lambda(\text{Mo } K_{\alpha})$ [Å]	0.71073
Kühlung	Displex (ARS [†])
Temperatur [K]	6.0(1)
Scanzeit pro Bild [s]	300
Scanmodus und -weite	ϕ -Scans; 1°
Messbereich $2\theta_{\text{max}}$ [°]	111.97
Anz. gemessener Reflexe	14178
Reflexintervalle <i>h</i> ; <i>k</i> ; <i>l</i>	[−9 7]; [−8 16]; [−33 41]

Tabelle A.8: Messparameter zur Strukturanalyse von MoO₃·Bipy_{0.5} (*P*2₁/*c*). ([†]ADVANCED RESEARCH SYSTEMS, INC.)

Verfeinerung	
Strukturlösung	direkte Methoden [†]
Anz. verfeinerter Reflexe	14170
Anz. symmetrieunabh. Reflexe	6064
Anz. verfeinerter Parameter	180
LP-Korrektur	mittels COLLECT [‡]
Absorptionskorrektur	empirisch mittels SORTAV [◇]
$T_{\min}; T_{\max}$	0.851; 0.923
Extinktionskorrektur	mittels SHELXL [‡]
ε	0.00210(86)
Restelektronendichte [$\text{e}/\text{\AA}^3$]	+4.2; -4.7 (nahe fehlgerodneter O)
R_{int}	0.0331
R_1 ($I_o/\sigma > 4$)	0.1089 (0.0941)
R_{w2} ($I_o/\sigma > 4$)	0.1976 (0.1927)
Güte G_w (<i>goodness of fit</i>)	1.310

Tabelle A.9: Daten der Strukturverfeinerung von $\text{MoO}_3 \cdot \text{Bipy}_{0.5}$ ($P2_1/c$). ([†]SIR92, ALTOMARE *et al.*, 1993; [‡]HOOFT, 2004; [◇]BLESSING, 1994; [‡]SHELDRICK, 1997a.)

Atom	WYCK.-Pos.	Bes.-Faktor	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso} [Å ²]
Mo1	4e		−0.03390(9)	0.09589(7)	0.26400(2)	
Mo2	4e		0.46715(9)	0.09972(7)	0.23601(2)	
O3	4e		−0.0117(8)	0.0882(6)	0.3396(2)	
O5	4e		0.4879(8)	0.0911(6)	0.1604(2)	
O1A	4e	0.748	0.0368(12)	−0.1630(8)	0.2522(3)	0.0059(9)
O2A	4e	0.748	0.2391(11)	0.1280(8)	0.2456(3)	0.0071(10)
O4A	4e	0.748	−0.2606(11)	0.0398(9)	0.2545(3)	0.0079(10)
O6A	4e	0.748	0.5357(12)	0.3331(8)	0.2520(3)	0.0051(9)
O2B	4e	0.252	0.238(3)	0.0356(18)	0.2473(7)	0.000(2)
O1B	4e	0.252	−0.061(3)	−0.1688(19)	0.2546(7)	0.000(2)
O4B	4e	0.252	−0.268(3)	0.1225(17)	0.2509(7)	0.000(2)
O6B	4e	0.252	0.436(3)	0.329(2)	0.2517(7)	0.002(2)
N1	4e		−0.0264(9)	0.0718(6)	0.1570(2)	
N2	4e		0.4752(10)	0.0731(7)	0.3427(2)	
C1	4e		0.0886(11)	0.1662(8)	0.1228(3)	
H1	4e		0.1616	0.2513	0.1413	0.008
C2	4e		0.1032(11)	0.1426(9)	0.0617(3)	
H2	4e		0.1855	0.2099	0.0401	0.01
C3	4e		−0.0064(11)	0.0171(8)	0.0327(3)	
C4	4e		−0.1266(11)	−0.0785(8)	0.0686(3)	
H4	4e		−0.2026	−0.1631	0.0513	0.008
C5	4e		−0.1330(11)	−0.0481(8)	0.1295(3)	
H5	4e		−0.2143	−0.1132	0.1522	0.008
C6	4e		0.5878(11)	0.1675(8)	0.3768(3)	
H6	4e		0.6598	0.2538	0.3585	0.009
C7	4e		0.6030(12)	0.1431(9)	0.4384(3)	
H7	4e		0.6848	0.211	0.4601	0.011
C8	4e		0.4946(11)	0.0160(8)	0.4673(3)	
C9	4e		0.3724(11)	−0.0776(7)	0.4315(3)	
H9	4e		0.2939	−0.1598	0.4487	0.009
C10	4e		0.3690(11)	−0.0474(8)	0.3706(3)	
H10	4e		0.2891	−0.1137	0.3476	0.007

Tabelle A.10: Atomparameter der Fehlordnungstruktur von MoO₃·Bipy_{0.5} (*P*₂₁/*c*).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Mo1	0.0055(4)	0.00245(14)	0.00512(19)	0.00040(16)	0.00078(17)	−0.00024(13)
Mo2	0.0064(4)	0.00237(14)	0.00462(19)	0.00042(16)	0.00050(17)	−0.00011(13)
O3	0.006(3)	0.0028(12)	0.0099(17)	0.0003(14)	0.0011(16)	0.0000(12)
O5	0.009(3)	0.0059(13)	0.0077(17)	−0.0015(16)	−0.0009(16)	0.0006(13)
N1	0.009(4)	0.0029(14)	0.0055(18)	−0.0005(15)	−0.0001(18)	−0.0002(12)
N2	0.016(4)	0.0056(16)	0.0042(18)	0.0013(17)	0.0004(19)	−0.0012(13)
C1	0.005(4)	0.0077(18)	0.007(2)	−0.0053(19)	−0.002(2)	−0.0002(15)
C2	0.009(4)	0.0098(19)	0.006(2)	−0.003(2)	0.002(2)	−0.0004(16)
C3	0.006(4)	0.0071(18)	0.009(2)	−0.0003(19)	0.000(2)	0.0000(16)
C4	0.008(4)	0.0073(19)	0.006(2)	−0.0037(19)	0.001(2)	−0.0009(15)
C5	0.008(4)	0.0062(17)	0.006(2)	−0.0003(19)	0.000(2)	−0.0005(15)
C6	0.009(4)	0.0054(17)	0.008(2)	−0.0015(19)	0.003(2)	−0.0006(15)
C7	0.010(4)	0.011(2)	0.008(2)	−0.003(2)	0.001(2)	0.0005(17)
C8	0.010(4)	0.0067(17)	0.0032(18)	−0.0018(19)	0.001(2)	−0.0011(14)
C9	0.011(4)	0.0045(17)	0.007(2)	−0.0026(18)	−0.001(2)	0.0014(14)
C10	0.005(4)	0.0072(18)	0.006(2)	−0.0016(19)	−0.002(2)	−0.0013(15)

Tabelle A.11: Anisotrope Auslenkungsparameter der Fehlordnungsstruktur von $\text{MoO}_3 \cdot \text{Bipy}_{0.5}$ ($P2_1/c$) in \AA^2 .

Atom 1	Atom 2	Symm.-Op. 2	d [\AA]
Mo1	O3	x, y, z	1.7024(45)
Mo1	O4A	x, y, z	1.7703(82)
Mo1	O1A	$-x, 0.5 + y, 0.5 - z$	1.8103(59)
Mo1	O1A	x, y, z	1.9952(62)
Mo1	O2A	x, y, z	2.1129(82)
Mo1	N1	x, y, z	2.4043(45)
Mo2	O5	x, y, z	1.7025(45)
Mo2	O2A	x, y, z	1.7453(83)
Mo2	O6A	x, y, z	1.8279(63)
Mo2	O6A	$1 - x, -0.5 + y, 0.5 - z$	1.9795(59)
Mo2	O4A	$1 + x, y, z$	2.1386(82)
Mo2	N2	x, y, z	2.3987(45)

Tabelle A.12: Ausgewählte Bindungslängen in $\text{MoO}_3 \cdot \text{Bipy}_{0.5}$ ($P2_1/c$, Struktur A).

Atom 1	Symm.-Op. 1	Atom 2	Atom 3	Symm.-Op. 3	$\angle [^\circ]$
O3	x, y, z	Mo1	N1	x, y, z	170.699(185)
O1A	$-x, 0.5 + y, 0.5 - z$	Mo1	O1A	x, y, z	155.719(256)
O2A	x, y, z	Mo1	O4A	x, y, z	160.542(348)
O1A	x, y, z	Mo1	O2A	x, y, z	79.646(306)
O1A	$-x, 0.5 + y, 0.5 - z$	Mo1	O2A	x, y, z	82.110(316)
O1A	$-x, 0.5 + y, 0.5 - z$	Mo1	O4A	x, y, z	101.126(338)
O1A	x, y, z	Mo1	O4A	x, y, z	91.129(333)
O1A	x, y, z	Mo1	O3	x, y, z	94.264(245)
O2A	x, y, z	Mo1	O3	x, y, z	95.979(267)
O1A	$-x, 0.5 + y, 0.5 - z$	Mo1	O3	x, y, z	103.482(258)
O3	x, y, z	Mo1	O4A	x, y, z	101.804(292)
O5	x, y, z	Mo2	N2	x, y, z	170.446(185)
O6A	x, y, z	Mo2	O6A	$1 - x, -0.5 + y, 0.5 - z$	155.089(256)
O2A	x, y, z	Mo2	O4A	$1 + x, y, z$	161.022(350)
O4A	$1 + x, y, z$	Mo2	O6A	$1 - x, -0.5 + y, 0.5 - z$	77.316(295)
O4A	$1 + x, y, z$	Mo2	O6A	x, y, z	83.396(333)
O2A	x, y, z	Mo2	O6A	x, y, z	98.148(349)
O2A	x, y, z	Mo2	O6A	$1 - x, -0.5 + y, 0.5 - z$	95.176(321)
O4A	$1 + x, y, z$	Mo2	O5	x, y, z	95.459(264)
O5	x, y, z	Mo2	O6A	$1 - x, -0.5 + y, 0.5 - z$	95.703(245)
O2A	x, y, z	Mo2	O5	x, y, z	102.678(296)
O5	x, y, z	Mo2	O6A	x, y, z	101.742(258)

Tabelle A.13: Ausgewählte Bindungswinkel von $\text{MoO}_3 \cdot \text{Bipy}_{0.5}$ ($P2_1/c$, Struktur A). (Auswahl entspricht den Tabellen in Kap. 6.2, bspw. Abb. 6.4d, S. 172.)

Atom 1	Atom 2	Symm.-Op. 2	d [Å]
Mo1	O3	x, y, z	1.7024(45)
Mo1	O4B	x, y, z	1.7989(224)
Mo1	O1B	$-x, 0.5 + y, 0.5 - z$	1.9189(156)
Mo1	O1B	x, y, z	1.9688(141)
Mo1	O2B	x, y, z	2.1309(221)
Mo1	N1	x, y, z	2.4043(45)
Mo2	O5	x, y, z	1.7025(45)
Mo2	O6B	x, y, z	1.7387(149)
Mo2	O2B	x, y, z	1.8089(220)
Mo2	O4B	$1 + x, y, z$	2.0303(224)
Mo2	O6B	$1 - x, -0.5 + y, 0.5 - z$	2.1385(159)
Mo2	N2	x, y, z	2.3987(45)

Tabelle A.14: Ausgewählte Bindungslängen in $\text{MoO}_3 \cdot \text{Bipy}_{0.5}$ ($P2_1/c$, Struktur B).

Atom 1	Symm.-Op. 1	Atom 2	Atom 3	Symm.-Op. 3	$\angle [^\circ]$
O3	x, y, z	Mo1	N1	x, y, z	170.699(185)
O1B	$-x, 0.5 + y, 0.5 - z$	Mo1	O1B	x, y, z	155.137(595)
O2B	x, y, z	Mo1	O4B	x, y, z	159.642(919)
O1B	$-x, 0.5 + y, 0.5 - z$	Mo1	O2B	x, y, z	77.903(772)
O1B	x, y, z	Mo1	O2B	x, y, z	82.820(698)
O1B	$-x, 0.5 + y, 0.5 - z$	Mo1	O4B	x, y, z	103.445(806)
O1B	x, y, z	Mo1	O4B	x, y, z	89.347(759)
O2B	x, y, z	Mo1	O3	x, y, z	94.317(464)
O1B	x, y, z	Mo1	O3	x, y, z	94.787(481)
O3	x, y, z	Mo1	O4B	x, y, z	105.078(547)
O1B	$-x, 0.5 + y, 0.5 - z$	Mo1	O3	x, y, z	102.132(490)
O5	x, y, z	Mo2	N2	x, y, z	170.446(185)
O6B	x, y, z	Mo2	O6B	$1 - x, -0.5 + y, 0.5 - z$	157.423(637)
O2B	x, y, z	Mo2	O4B	$1 + x, y, z$	159.630(931)
O4B	$1 + x, y, z$	Mo2	O6B	$1 - x, -0.5 + y, 0.5 - z$	73.775(710)
O4B	$1 + x, y, z$	Mo2	O6B	x, y, z	91.146(817)
O2B	x, y, z	Mo2	O6B	x, y, z	95.442(806)
O2B	x, y, z	Mo2	O6B	$1 - x, -0.5 + y, 0.5 - z$	93.728(735)
O5	x, y, z	Mo2	O6B	$1 - x, -0.5 + y, 0.5 - z$	93.532(448)
O4B	$1 + x, y, z$	Mo2	O5	x, y, z	94.266(485)
O5	x, y, z	Mo2	O6B	x, y, z	104.477(537)
O2B	x, y, z	Mo2	O5	x, y, z	102.661(542)

Tabelle A.15: Ausgewählte Bindungswinkel von $\text{MoO}_3 \cdot \text{Bipy}_{0.5}$ ($P2_1/c$, Struktur B). (Auswahl entspricht den Tabellen in Kap. 6.2, bspw. Abb. 6.4d, S. 172.)

A.3 $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$: γ -Phase

Datensammlung

Der dunkelblaue Zwillingskristall mit den quaderförmigen Abmessungen $0.012 \times 0.038 \times 0.052$ mm wurde mit etwas Nagellack (organisch, amorph) auf einer Glasnadel fixiert (Spitze einer abgebrochenen Glaskapillare, Wandstärke 0.01 mm) und auf dem Goniometersystem eines IPDS II Einkristalldiffraktometers mit Flächendetektor (STOE) justiert. Die Probe wurde im offenen Stickstoffstrom (OXFORD CRYOSTREAM SYSTEM) mit einer Heizrate von 6 K/min auf 400 K (127°C) erwärmt und dort 24 h getempert, um den vollständigen Phasenübergang sicherzustellen. Voruntersuchungen und finale Datensammlung wurden mit durch einen Graphitkristall monochromatisierter Mo-K α -Strahlung durchgeführt ($\lambda = 0.71073$ Å, Betriebsparameter: 50 kV, 35 mA). Der Abstand zwischen Kristall und dem Detektor (effektiver Radius 170 mm) betrug dabei 70 mm. Es wurden 360 Bilder über ω gescannt ($\omega = 0 - 180^\circ$, $\Delta\omega = 0.5^\circ$) mit einer Belichtungszeit von jeweils 300 s.

Datenreduktion

Die Bestimmung der ersten Elementarzelle bedurfte einer manuellen Vorauswahl der aufgenommenen Reflexe. Die zweite Elementarzelle konnte über eine Transformationsmatrix generiert werden, die dem Zwillingsgesetz entspricht. (Details s. Kap. 7.3.1.) Die Zellparameter konnten dabei so gut bestimmt werden, dass eine anschließende Nachverfeinerung während der Integration erfolgreich war (X-Area, STOE, 2004). Da sich die Zellkonstanten dabei noch merklich veränderten, wurde ein weiterer Integrationsdurchgang mit den neuen Zellparametern nachgeschaltet. In der weiteren Auswertung konnte nachgewiesen werden, dass dieser zusätzliche Integrationsschritt eine bemerkenswerte Verbesserung für die Daten darstellt. Die ermittelten Zellkonstanten und weitere Parameter finden sich in Tab. A.16 und folgende.

Bei der Integration wurden die Reflexe beider Individuen gleichzeitig integriert. Einige Erläuterungen zur Datengewinnung: Neben der Zuordnung eines hkl -Triplets zu jeder Reflexintensität wird noch die Nummer des Individuums vermerkt. Überlappen die Integrationsbereiche, so wird über die Vereinigung aus beiden Bereichen integriert. Die so gewonnene Intensität I_{ges} muss als Summe der beiden Einzelreflexe verstanden werden und wird entsprechend mit zwei Indizierungen versehen ($I_{\text{o,ges}} = I_{\text{o}}(h_1k_1l_1) + I_{\text{o}}(h_2k_2l_2) = I_{\text{o}}(h_1k_1l_1, h_2k_2l_2)$). Die erzeugten Reflexlisten wurden in dem für Zwillingskristalle weitgehend etablierten HKLF5-Format (vgl. Dokumentation zu SHELXL, SHELDRICK, 1997a) angelegt, um die Kompatibilität zu später benötigter Software zu schaffen. Es wurden 11676 Reflexe gemessen, die einen Auflösungsbereich von $3.78^\circ < \theta < 33.73^\circ$ abdecken.

Neben einer LORENTZ- und Polarisationskorrektur wurden die Daten einer analytischen Absorptionskorrektur unterzogen. Hierfür wurden die Kristallflächen bezüglich der Orientierungsmatrix der ersten Domäne exakt vermessen und indiziert (vgl.

Kristallparameter	
Empirische Formel	$\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$
Kristallform und -farbe	Quader; dunkelblau
Kristallmaße [mm]	$0.012 \times 0.038 \times 0.052$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Int. Tab. Nr.: 14)
Zwillingsgesetz	$\begin{pmatrix} -1.00 & 0.00 & 0.00 \\ 0.00 & -1.00 & 0.00 \\ -0.03 & 0.00 & 1.00 \end{pmatrix}$
a [Å]	7.3100(15)
b [Å]	7.5424(9)
c [Å]	7.7014(10)
β [°]	90.7900(14)
V [Å ³]	424.58
Z	4
ρ_{calc} [g/cm ³]	7.256
$F(000)$	784.2
μ [mm ⁻¹]	54.055

Tabelle A.16: Kristallparameter zur Strukturanalyse von $\gamma\text{-Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$.

Tab. A.18) (X-SHAPE, STOE, 2004). Damit konnten die gemessenen Intensitäten unter Berücksichtigung des Absorptionseffizienten von $\mu = 54.055 \text{ mm}^{-1}$ korrigiert werden (extremale Transmissionsfaktoren: $T_{\min} = 0.143$, $T_{\max} = 0.520$) (DE MEULENAER und TOMPA, 1965; PLATON, SPEK, 2005). Wichtig ist an dieser Stelle, dass die Streurichtung jedes einzelnen Reflexes über sog. Richtungskosinus bezüglich einer Orientierungsmatrix eindeutig definiert ist. Alle Reflexdaten wurden einheitlich mit Richtungskosinus versehen, die sich ebenfalls auf die Orientierungsmatrix der Domäne 1 beziehen. Damit wurde sichergestellt, dass bei der Absorptionskorrektur die kompletten Zwillingsdaten im HKLF5-Format verarbeitet werden können.¹

¹ Die korrekte Arbeitsweise dieses kritischen Algorithmus wurde durch geeignete Tests kontrolliert.

Messparameter	
Gerät	IPDS II (STOE)
Röhrenleistung [kV; A]	50; 35
$\lambda(\text{Mo } K_{\alpha}) [\text{\AA}]$	0.71073
Heizung	offener Stickstoffstrom [†]
Temperatur [K]	400(1)
Scanzeit pro Bild [s]	300
Scanmodus und -weite	ω -Scans; 0.5°
Messbereich $2\theta_{\text{max}} [^\circ]$	67.47
Anz. gemessener Reflexe	11676
Reflexintervalle $h; k; l$	$[-11 11]; [-11 11]; [-11 11]$

Tabelle A.17: Messparameter zur Strukturanalyse von $\gamma\text{-Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$. ([†]OXFORD CRYOSTREAM SYSTEM.)

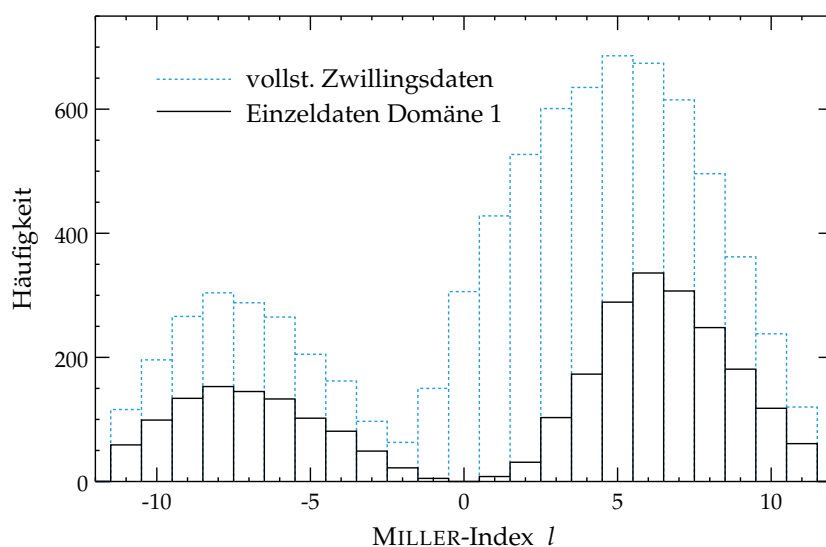


Abbildung A.1: Reflexverteilung der Zwillingsdaten bzw. Einzeldaten der Domäne 1 von $\gamma\text{-Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ bezüglich des MILLER-Index l . Das Histogramm wurde auf Daten mit $d_{hkl} \geq 0.6544 \text{ \AA}$ ($\sin \theta_{hkl} / \lambda \leq 1.284 \text{ \AA}^{-1}$; 91 % der Daten) beschränkt. Demzufolge fehlen in den Einzeldaten von Domäne 1 alle Reflexe der $hk0$ -Ebene. Dies hängt direkt mit der Ausrichtung des Zwillingselements ($2 \perp \vec{a}^*, \vec{b}^*$ -Ebene) zusammen.

MILLER-Indizes	Distanz z. Zentrum [mm]
(001)	0.018
(00 $\bar{1}$)	0.020
(010)	0.026
(0 $\bar{1}$ 0)	0.026
(100)	0.006
($\bar{1}$ 00)	0.006

Tabelle A.18: Flächenindizierung des Kristalls $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ mit Abstand Fläche–Goniometerzentrum. Aufgrund der annähernd orthorhombischen Zelle können die quaderförmigen Abmessungen des Kristalls $0.012 \times 0.038 \times 0.052$ mm wiedererkannt werden.

Verfeinerung (vollständige Zwillingsdaten)	
Strukturlösung	PATTERSON-Synthese [†]
Anz. verfeinerter Reflexe	8591
Anz. symmetrieunabh. Reflexe*	1661
Anz. verfeinerter Parameter	70
LP-Korrektur	mittels X-AREA [‡]
Absorptionskorrektur	analytisch mittels Kristallgeometrie [◇]
T_{\min} ; T_{\max}	0.143; 0.520
Extinktionskorrektur	keine; mittels SHELXL [‡] überprüft
Restelektronendichte [$\text{e}/\text{\AA}^3$]	+14.2; –12.2 (nahe W/Re)
R_{int}	—
R_1 ($I_o/\sigma > 4$)	0.1316 (0.0966)
R_{w2} ($I_o/\sigma > 4$)	0.3192 (0.2924)
Güte G_w (<i>goodness of fit</i>)	1.051
Volumenanteile Domäne 1; 2	0.873(1); 0.127(1)

Tabelle A.19: Daten der Strukturverfeinerung von $\gamma\text{-Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ anhand der vollständigen Zwillingsdaten. (*Reflexe wurden für die Verfeinerung nicht gemittelt; [†]SHELXS, SHELDRICK, 1997b; [‡]STOE, 2004; [◇]PLATON, SPEK, 2005; [‡]SHELDRICK, 1997a.)

Verfeinerung (Einzeldaten der Domäne 1)	
Startmodell	Verfeinerung vollst. Daten
Anz. verfeinerter Reflexe	2192
Anz. symmetrieunabh. Reflexe	812
Anz. verfeinerter Parameter	44
LP-Korrektur	mittels X-AREA [†]
Absorptionskorrektur	analytisch mittels Kristallgeometrie [◇]
T_{\min} ; T_{\max}	0.143; 0.520
Extinktionskorrektur	mittels SHELXL [‡]
ϵ	0.00349(44)
Restelektronendichte [$e/\text{\AA}^3$]	+2.66; -2.04 (nahe W/Re)
R_{int}	0.0548
R_1 ($I_o/\sigma > 4$)	0.0526 (0.0371)
R_{w2} ($I_o/\sigma > 4$)	0.1030 (0.0956)
Güte G_w (<i>goodness of fit</i>)	1.033

Tabelle A.20: Daten der Strukturverfeinerung von $\gamma\text{-Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ anhand der Einzeldaten der Domäne 1. ([†]STOE, 2004; [◇]PLATON, SPEK, 2005; [‡]SHELDRICK, 1997a.)

Atom	WYCK.-Pos.	Bes.-Faktor	x	y	z	$U_{\text{iso}} [\text{\AA}^2]$
W1	4e	0.98	0.25190(6)	0.02691(5)	0.28468(4)	
Re1	4e	0.02	0.25190(6)	0.02691(5)	0.28468(4)	
W2	4e	0.98	0.24753(6)	0.03283(5)	0.78130(4)	
Re2	4e	0.02	0.24753(6)	0.03283(5)	0.78130(4)	
O1	4e		0.0007(11)	0.0355(12)	0.2177(11)	
O2	4e		1.0013(10)	0.4656(12)	0.2157(11)	
O3	4e		0.2796(12)	0.2579(9)	0.2825(9)	
O4	4e		0.2093(11)	0.2602(11)	0.7358(9)	
O5	4e		0.2899(12)	0.0397(11)	0.0037(11)	
O6	4e		0.2890(13)	0.4816(12)	0.9944(10)	0.0182(15)

Tabelle A.21: Atomparameter der γ -Phase von $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ (vollständige Zwillingsdaten).

Atom	WYCK.-Pos.	Bes.-Faktor	x	y	z	$U_{\text{iso}} [\text{\AA}^2]$
W1	4e	0.98	0.25180(8)	0.02722(8)	0.28460(4)	
Re1	4e	0.02	0.25180(8)	0.02722(8)	0.28460(4)	
W2	4e	0.98	0.24777(8)	0.03303(7)	0.78127(4)	
Re2	4e	0.02	0.24777(8)	0.03303(7)	0.78127(4)	
O1	4e		0.000(2)	0.0359(14)	0.2165(11)	0.0154(18)
O2	4e		1.000(2)	0.4643(14)	0.2161(11)	0.0161(18)
O3	4e		0.2764(15)	0.2598(15)	0.2842(8)	0.0155(16)
O4	4e		0.2099(16)	0.2589(16)	0.7343(9)	0.0187(17)
O5	4e		0.290(2)	0.0391(15)	0.0049(11)	0.019(2)
O6	4e		0.293(2)	0.4812(16)	0.9952(11)	0.019(2)

Tabelle A.22: Atomparameter der γ -Phase von $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ (Einzeldaten der Domäne 1).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
W1	0.0121(3)	0.0132(3)	0.0127(2)	−0.00043(15)	−0.00013(15)	0.00007(11)
Re1	0.0121(3)	0.0132(3)	0.0127(2)	−0.00043(15)	−0.00013(15)	0.00007(11)
W2	0.0125(3)	0.0098(3)	0.0145(3)	0.00063(15)	0.00021(16)	−0.00023(11)
Re2	0.0125(3)	0.0098(3)	0.0145(3)	0.00063(15)	0.00021(16)	−0.00023(11)
O1	0.009(4)	0.024(4)	0.022(3)	0.000(3)	0.005(3)	0.003(3)
O2	0.004(3)	0.024(5)	0.027(3)	−0.001(3)	0.002(3)	−0.004(3)
O3	0.015(3)	0.003(3)	0.022(3)	−0.002(3)	−0.003(2)	0.000(2)
O4	0.006(3)	0.011(3)	0.030(3)	−0.002(3)	0.004(2)	0.003(2)
O5	0.009(3)	0.015(4)	0.027(3)	0.001(3)	0.001(3)	0.000(3)

Tabelle A.23: Anisotrope Auslenkungsparameter der γ -Phase von $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ in \AA^2 (vollständige Zwillingsdaten).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
W1	0.0095(4)	0.0112(5)	0.0093(3)	−0.0003(2)	0.00008(18)	−0.00007(12)
Re1	0.0095(4)	0.0112(5)	0.0093(3)	−0.0003(2)	0.00008(18)	−0.00007(12)
W2	0.0097(4)	0.0095(5)	0.0105(3)	0.0006(2)	−0.00010(18)	−0.00046(12)
Re2	0.0097(4)	0.0095(5)	0.0105(3)	0.0006(2)	−0.00010(18)	−0.00046(12)

Tabelle A.24: Anisotrope Auslenkungsparameter der γ -Phase von $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ in \AA^2 (Einzeldaten der Domäne 1).

Atom 1	Atom 2	Symm.-Op. 2	d [Å]
W1/Re1	O3	x, y, z	1.7541(68)
W1/Re1	O6	$0.5 - x, -0.5 + y, 1.5 - z$	1.7649(78)
W1/Re1	O2	$1.5 - x, -0.5 + y, 0.5 - z$	1.8625(75)
W1/Re1	O1	x, y, z	1.9016(81)
W1/Re1	O3	$0.5 - x, -0.5 + y, 0.5 - z$	2.1057(68)
W1/Re1	O5	x, y, z	2.1876(85)
W2/Re2	O5	$x, y, 1 + z$	1.7371(85)
W2/Re2	O4	x, y, z	1.7718(82)
W2/Re2	O1	$-x, -y, 1 - z$	1.8864(81)
W2/Re2	O2	$-0.5 + x, 0.5 - y, 0.5 + z$	1.9294(75)
W2/Re2	O4	$0.5 - x, -0.5 + y, 1.5 - z$	2.0848(83)
W2/Re2	O6	$0.5 - x, -0.5 + y, 1.5 - z$	2.1710(78)

Tabelle A.25: Bindungslängen in γ -Re_{0.02}W_{0.98}O₃ (vollständige Zwillingsdaten).

Atom 1	Atom 2	Symm.-Op. 2	d [Å]
W1/Re1	O3	x, y, z	1.7634(113)
W1/Re1	O6	$0.5 - x, -0.5 + y, 1.5 - z$	1.7661(90)
W1/Re1	O2	$1.5 - x, -0.5 + y, 0.5 - z$	1.8755(144)
W1/Re1	O1	x, y, z	1.9081(142)
W1/Re1	O3	$0.5 - x, -0.5 + y, 0.5 - z$	2.0949(111)
W1/Re1	O5	x, y, z	2.1778(87)
W2/Re2	O5	$x, y, 1 + z$	1.7461(87)
W2/Re2	O4	x, y, z	1.7627(119)
W2/Re2	O1	$-x, -y, 1 - z$	1.8846(144)
W2/Re2	O2	$-0.5 + x, 0.5 - y, 0.5 + z$	1.9177(143)
W2/Re2	O4	$0.5 - x, -0.5 + y, 1.5 - z$	2.0943(121)
W2/Re2	O6	$0.5 - x, -0.5 + y, 1.5 - z$	2.1812(87)

Tabelle A.26: Bindungslängen in γ -Re_{0.02}W_{0.98}O₃ (Einzeldaten der Domäne 1).

Atom 1	Symm.-Op. 1	Atom 2	Atom 3	Symm.-Op. 3	$\angle [^\circ]$
O5	x, y, z	W1/Re1	O6	$0.5 - x, -0.5 + y, 1.5 - z$	170.974(336)
O3	$0.5 - x, -0.5 + y, 0.5 - z$	W1/Re1	O3	x, y, z	165.226(290)
O1	x, y, z	W1/Re1	O2	$1.5 - x, -0.5 + y, 0.5 - z$	160.021(333)
O3	$0.5 - x, -0.5 + y, 0.5 - z$	W1/Re1	O1	x, y, z	82.199(356)
O1	x, y, z	W1/Re1	O3	x, y, z	94.286(391)
O3	x, y, z	W1/Re1	O2	$1.5 - x, -0.5 + y, 0.5 - z$	97.738(391)
O2	$1.5 - x, -0.5 + y, 0.5 - z$	W1/Re1	O3	$0.5 - x, -0.5 + y, 0.5 - z$	82.127(360)
O6	$0.5 - x, -0.5 + y, 1.5 - z$	W1/Re1	O3	$0.5 - x, -0.5 + y, 0.5 - z$	91.769(347)
O6	$0.5 - x, -0.5 + y, 1.5 - z$	W1/Re1	O1	x, y, z	95.297(394)
O6	$0.5 - x, -0.5 + y, 1.5 - z$	W1/Re1	O3	x, y, z	102.866(370)
O6	$0.5 - x, -0.5 + y, 1.5 - z$	W1/Re1	O2	$1.5 - x, -0.5 + y, 0.5 - z$	97.493(400)
O6	$0.5 - x, -0.5 + y, 1.5 - z$	W2 Re2	O5	$x, y, 1 + z$	170.921(347)
O2	$-0.5 + x, 0.5 - y, 0.5 + z$	W2 Re2	O1	$-x, -y, 1 - z$	158.610(329)
O4	$0.5 - x, -0.5 + y, 1.5 - z$	W2 Re2	O4	x, y, z	164.969(352)
O2	$-0.5 + x, 0.5 - y, 0.5 + z$	W2 Re2	O4	$0.5 - x, -0.5 + y, 1.5 - z$	80.943(342)
O4	$0.5 - x, -0.5 + y, 1.5 - z$	W2 Re2	O1	$-x, -y, 1 - z$	82.949(354)
O1	$-x, -y, 1 - z$	W2 Re2	O4	x, y, z	96.669(379)
O4	x, y, z	W2 Re2	O2	$-0.5 + x, 0.5 - y, 0.5 + z$	95.271(369)
O5	$x, y, 1 + z$	W2 Re2	O2	$-0.5 + x, 0.5 - y, 0.5 + z$	95.682(383)
O5	$x, y, 1 + z$	W2 Re2	O4	$0.5 - x, -0.5 + y, 1.5 - z$	93.820(335)
O5	$x, y, 1 + z$	W2 Re2	O1	$-x, -y, 1 - z$	99.355(386)
O5	$x, y, 1 + z$	W2 Re2	O4	x, y, z	101.048(356)

Tabelle A.27: Ausgewählte Bindungswinkel von γ - $Re_{0.02}W_{0.98}O_3$ (vollständige Zwillingsdaten). (Auswahl entspricht den Tabellen in Kap. 6.2, bspw. Abb. 6.4d, S. 172.)

Atom 1	Symm.-Op. 1	Atom 2	Atom 3	Symm.-Op. 3	$\angle [^\circ]$
O5	x, y, z	W1 Re1	O6	$0.5 - x, -0.5 + y, 1.5 - z$	170.365(359)
O3	$0.5 - x, -0.5 + y, 0.5 - z$	W1 Re1	O3	x, y, z	165.249(473)
O1	x, y, z	W1 Re1	O2	$1.5 - x, -0.5 + y, 0.5 - z$	159.635(610)
O3	$0.5 - x, -0.5 + y, 0.5 - z$	W1 Re1	O1	x, y, z	82.665(417)
O1	x, y, z	W1 Re1	O3	x, y, z	93.635(460)
O3	x, y, z	W1 Re1	O2	$1.5 - x, -0.5 + y, 0.5 - z$	98.803(483)
O2	$1.5 - x, -0.5 + y, 0.5 - z$	W1 Re1	O3	$0.5 - x, -0.5 + y, 0.5 - z$	81.226(438)
O6	$0.5 - x, -0.5 + y, 1.5 - z$	W1 Re1	O3	$0.5 - x, -0.5 + y, 0.5 - z$	91.991(414)
O6	$0.5 - x, -0.5 + y, 1.5 - z$	W1 Re1	O1	x, y, z	94.573(498)
O6	$0.5 - x, -0.5 + y, 1.5 - z$	W1 Re1	O3	x, y, z	102.560(442)
O6	$0.5 - x, -0.5 + y, 1.5 - z$	W1 Re1	O2	$1.5 - x, -0.5 + y, 0.5 - z$	98.351(534)
O6	$0.5 - x, -0.5 + y, 1.5 - z$	W2 Re2	O5	$x, y, 1 + z$	170.91(36)
O2	$-0.5 + x, 0.5 - y, 0.5 + z$	W2 Re2	O1	$-x, -y, 1 - z$	158.889(607)
O4	x, y, z	W2 Re2	O4	$0.5 - x, -0.5 + y, 1.5 - z$	164.868(510)
O2	$-0.5 + x, 0.5 - y, 0.5 + z$	W2 Re2	O4	$0.5 - x, -0.5 + y, 1.5 - z$	81.491(441)
O4	$0.5 - x, -0.5 + y, 1.5 - z$	W2 Re2	O1	$-x, -y, 1 - z$	82.585(455)
O1	$-x, -y, 1 - z$	W2 Re2	O4	x, y, z	96.907(497)
O4	x, y, z	W2 Re2	O2	$-0.5 + x, 0.5 - y, 0.5 + z$	94.875(481)
O5	$x, y, 1 + z$	W2 Re2	O2	$-0.5 + x, 0.5 - y, 0.5 + z$	95.758(499)
O5	$x, y, 1 + z$	W2 Re2	O4	$0.5 - x, -0.5 + y, 1.5 - z$	93.331(418)
O5	$x, y, 1 + z$	W2 Re2	O1	$-x, -y, 1 - z$	98.923(532)
O5	$x, y, 1 + z$	W2 Re2	O4	x, y, z	101.666(422)

Tabelle A.28: Ausgewählte Bindungswinkel von γ -Re_{0.02}W_{0.98}O₃ (Einzeldaten der Domäne 1). (Auswahl entspricht den Tabellen in Kap. 6.2, bspw. Abb. 6.4d, S. 172.)

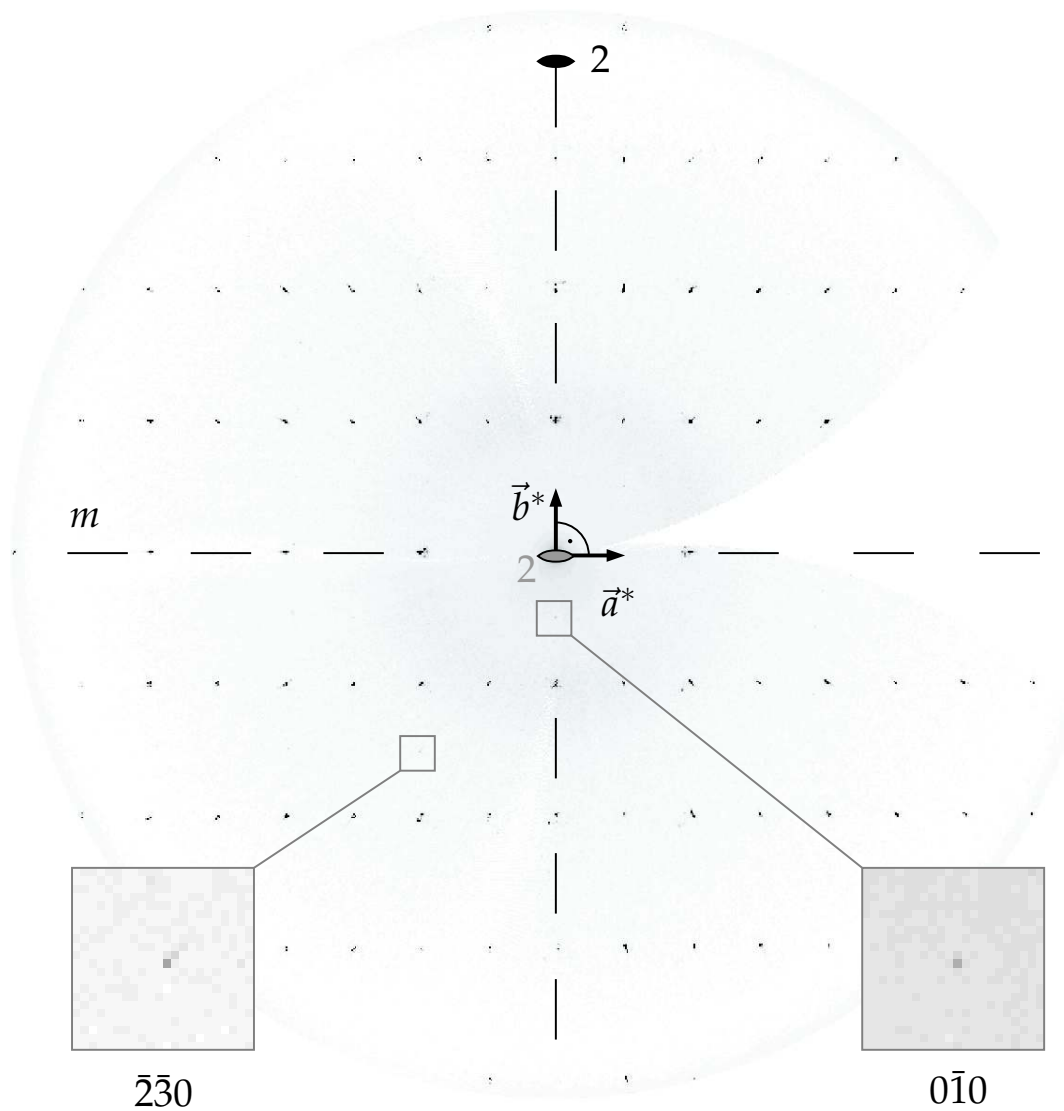


Abbildung A.2: Reziproke Ebene $hk0$, rekonstruiert aus den Originalaufnahmen der Vermessung des $\gamma\text{-Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ -Kristalls (Vierkreisdiffraktometer HUBER, vgl. Kap. 7.3.2). (Grau dargestelltes Symmetriesymbol: Zwillingsselement.)

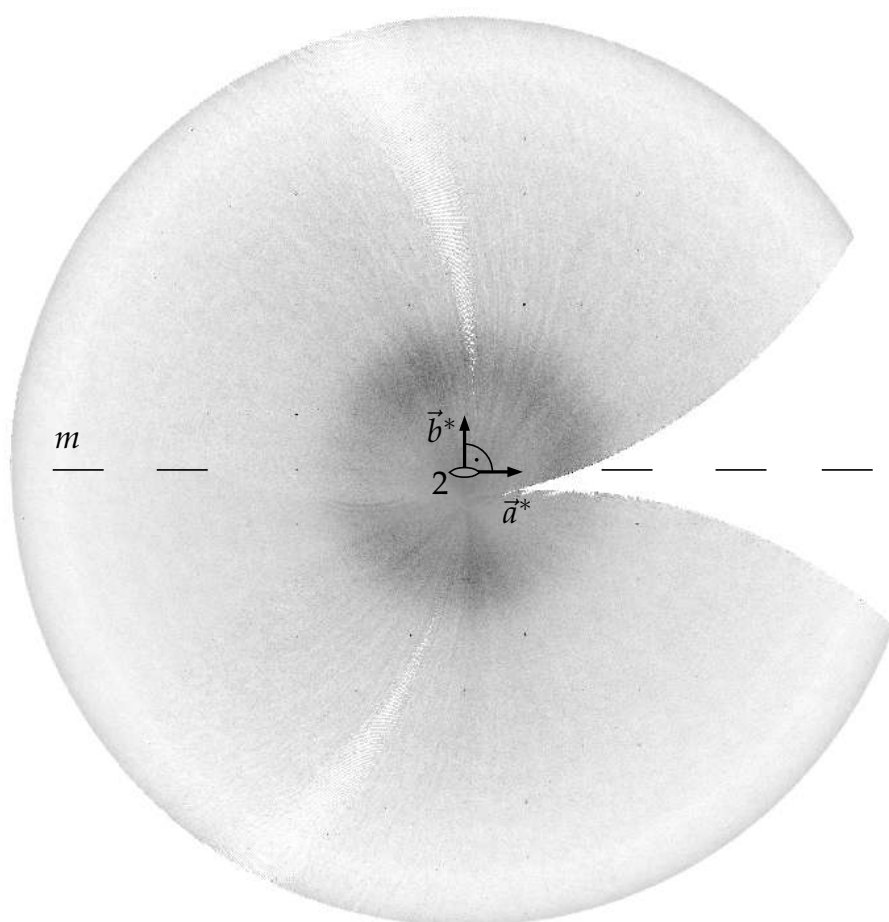


Abbildung A.3: Reziproke Ebene $hk1$, rekonstruiert aus den Röntgenaufnahmen des γ - $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ -Kristalls (Vierkreisdiffraktometer HUBER, vgl. Kap. 7.3.2).

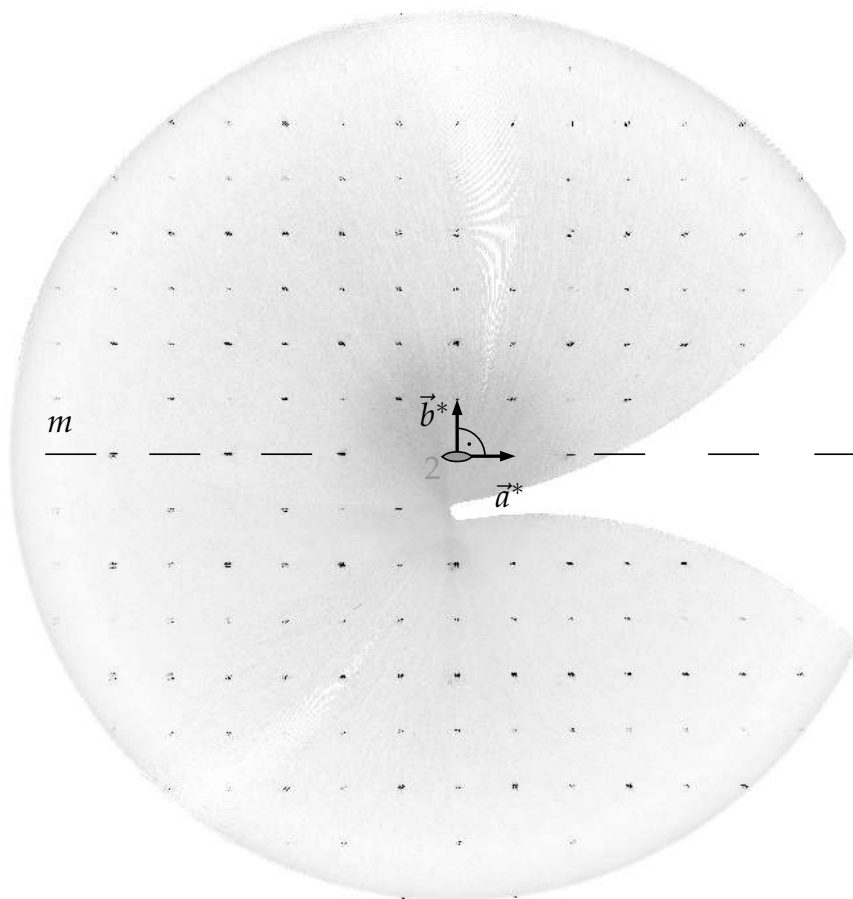


Abbildung A.4: Reziproke Ebene $hk2$, rekonstruiert aus den Röntgenaufnahmen des γ - $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ -Kristalls (Vierkreisdiffraktometer HUBER, vgl. Kap. 7.3.2).

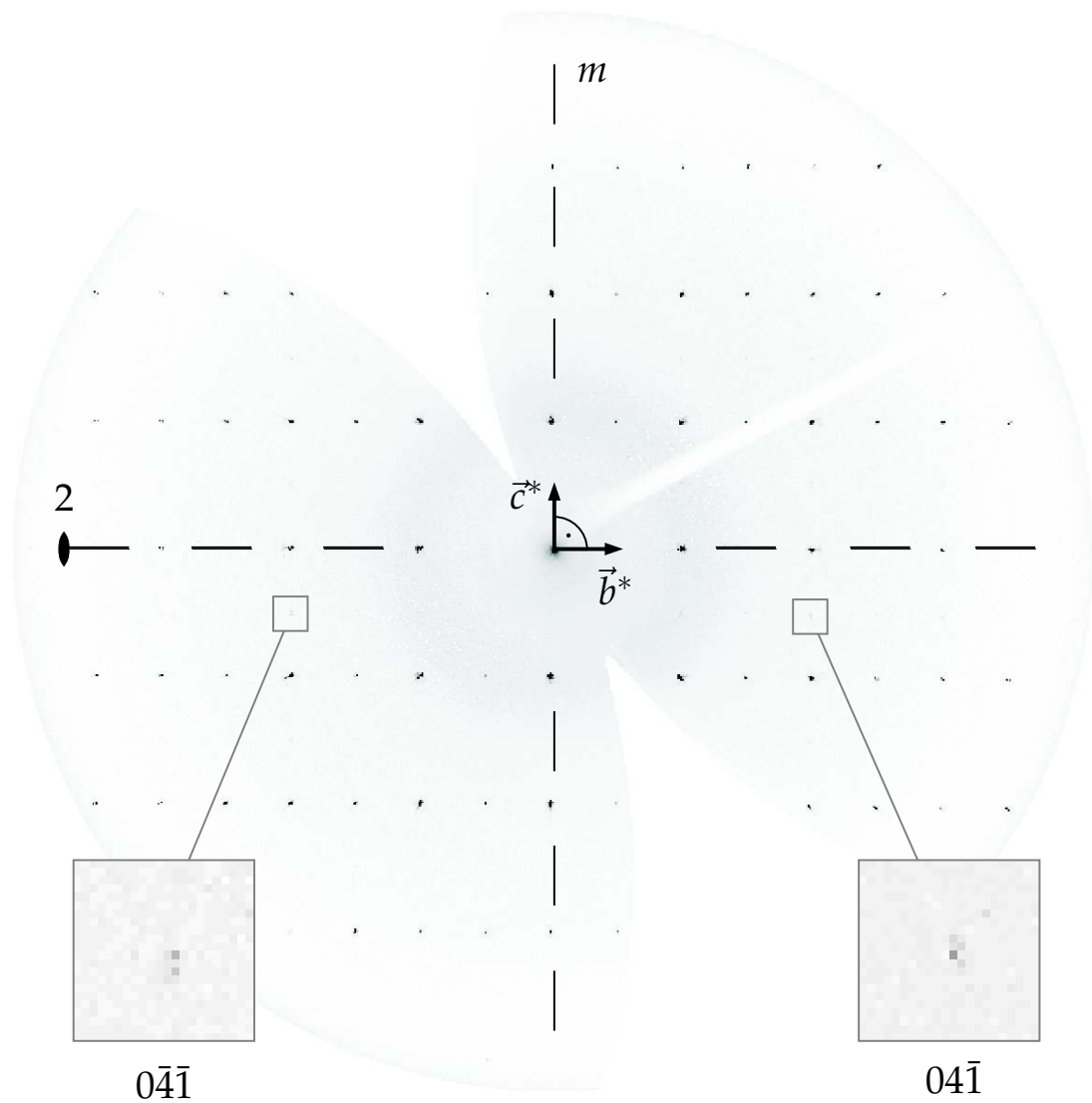


Abbildung A.5: Reziproke Ebene $0kl$, rekonstruiert aus den Röntgenaufnahmen des γ - $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ -Kristalls (Vierkreisdiffraktometer HUBER, vgl. Kap. 7.3.2).

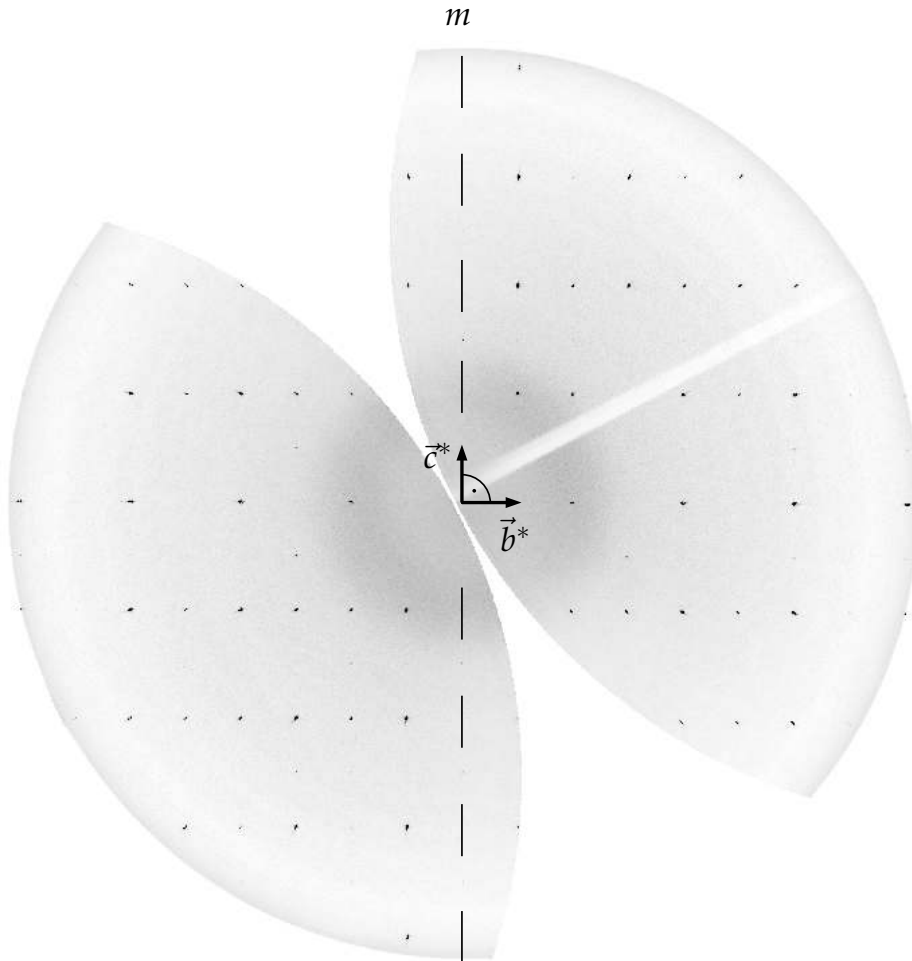


Abbildung A.6: Reziproke Ebene $1kl$, rekonstruiert aus den Röntgenaufnahmen des γ - $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ -Kristalls (Vierkreisdiffraktometer HUBER, vgl. Kap. 7.3.2).

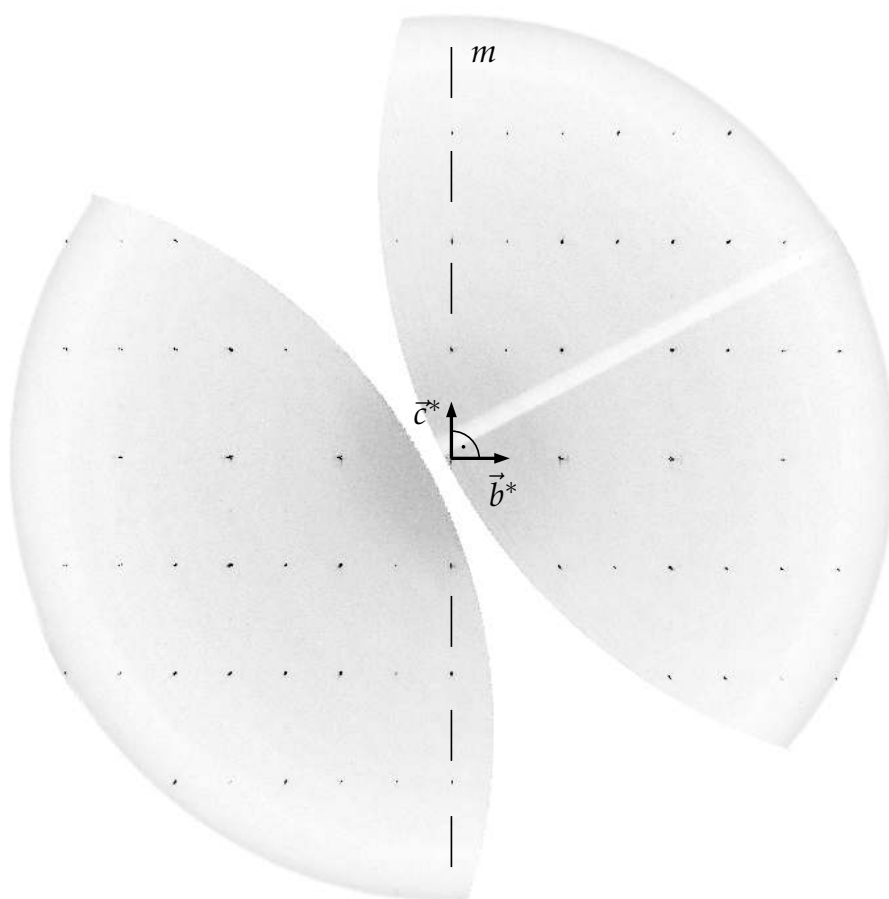


Abbildung A.7: Reziproke Ebene $2kl$, rekonstruiert aus den Röntgenaufnahmen des γ - $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ -Kristalls (Vierkreisdiffraktometer HUBER, vgl. Kap. 7.3.2).

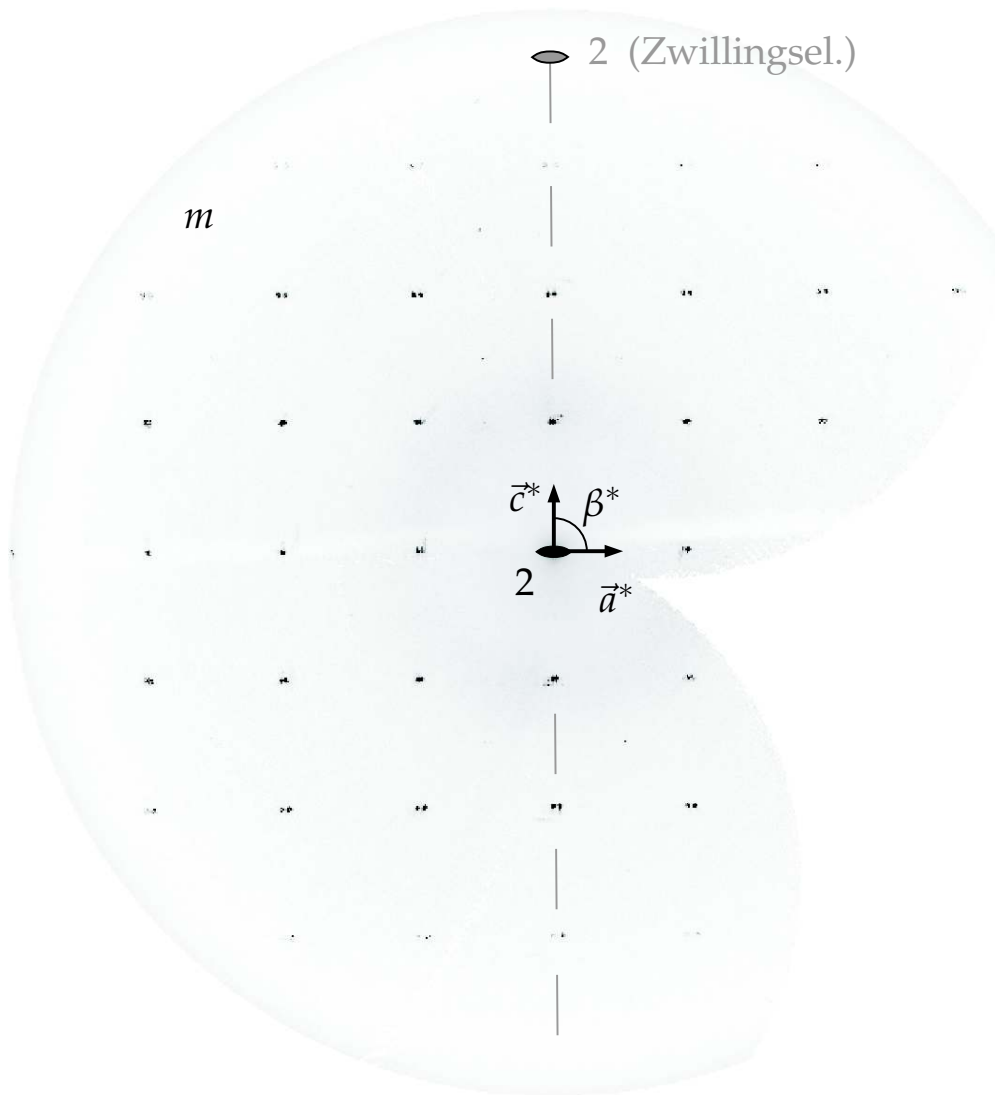


Abbildung A.8: Reziproke Ebene $h0l$, rekonstruiert aus den Röntgenaufnahmen des γ - $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ -Kristalls (Vierkreisdiffraktometer HUBER, vgl. Kap. 7.3.2).

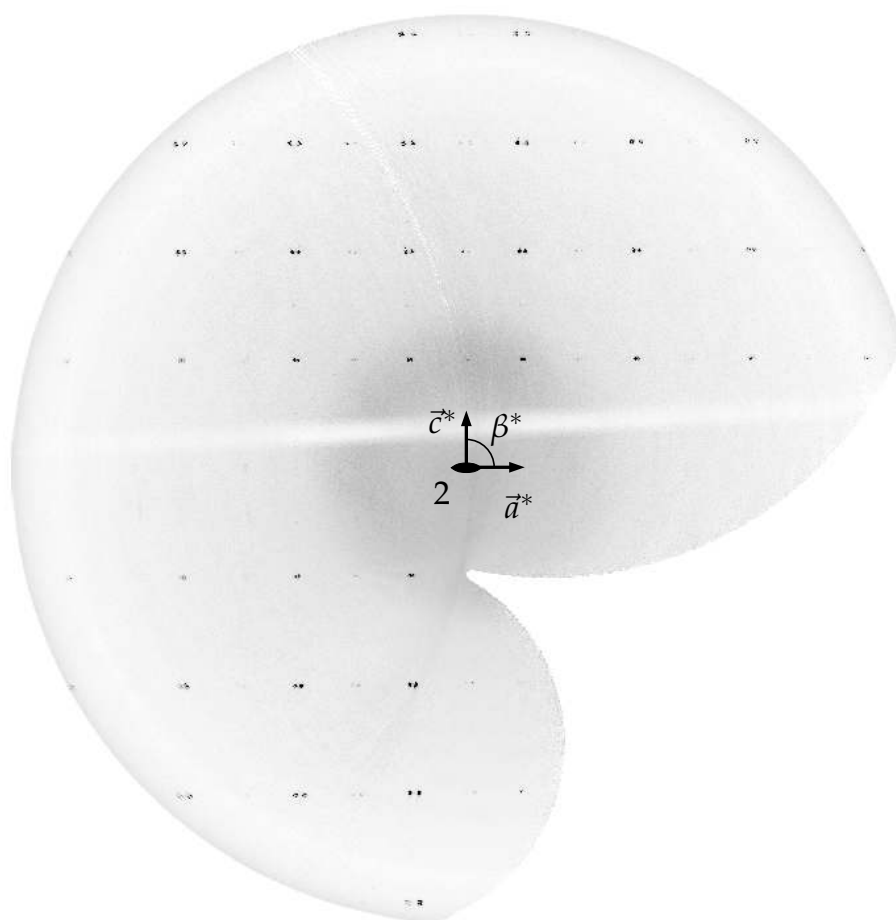


Abbildung A.9: Reziproke Ebene $h1l$, rekonstruiert aus den Röntgenaufnahmen des γ - $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ -Kristalls (Vierkreisdiffraktometer HUBER, vgl. Kap. 7.3.2).

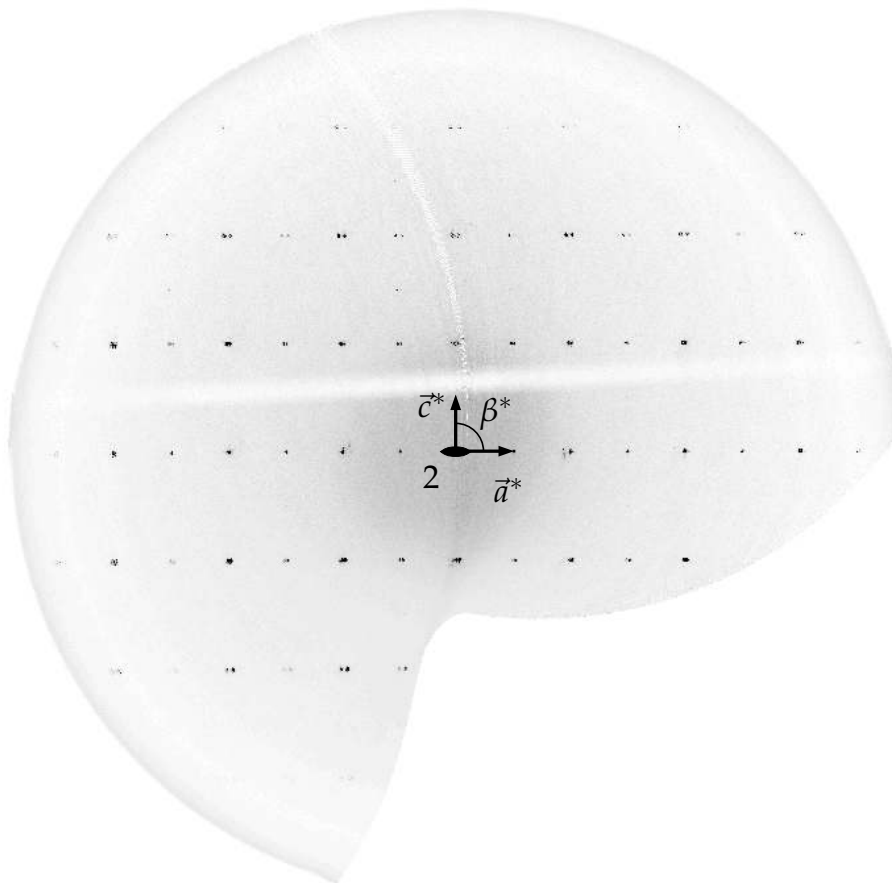


Abbildung A.10: Reziproke Ebene $h2l$, rekonstruiert aus den Röntgenaufnahmen des γ - $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ -Kristalls (Vierkreisdiffraktometer HUBER, vgl. Kap. 7.3.2).

A.4 $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$: ε -Phase

Kristallparameter	
Empirische Formel	$\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$
Kristallform und -farbe	Quader; dunkelblau
Kristallmaße [mm]	$0.012 \times 0.038 \times 0.052$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Int. Tab. Nr.: 14)
Zwillingsgesetz	$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$
a [Å]	5.2764(5)
b [Å]	5.1563(5)
c [Å]	7.6653(5)
β [°]	91.747(4)
V [Å ³]	208.45
Z	2
ρ_{calc} [g/cm ³]	7.389
$F(000)$	392.1
μ [mm ⁻¹]	54.055

Tabelle A.29: Kristallparameter zur Strukturanalyse von $\epsilon\text{-Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$.

Messparameter	
Goniometer	EULER-Vierkreisdiffraktometer (Huber)
Röntgenröhre	Drehanode (FR591 Bruker)
Röhrenleistung [kV; mA]	50; 60
$\lambda(\text{Mo } K_\alpha)$ [Å]	0.71073
Kühlung	Displex (ARS [†])
Temperatur [K]	6.0(1)
Scanzeit pro Bild [s]	300
Scanmodus und -weite	ϕ -Scans; 0.3°
Messbereich $2\theta_{\text{max}}$ [°]	60.35
Anz. gemessener Reflexe	1641
Reflexintervalle $h; k; l$	$[-6 7]; [-7 6]; [-9 9]$

Tabelle A.30: Messparameter zur Strukturanalyse von $\varepsilon\text{-Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$. ([†]ADVANCED RESEARCH SYSTEMS, INC.)

MILLER-Indizes	Distanz z. Zentrum [mm]
(001)	0.018
(00 $\bar{1}$)	0.020
($\bar{1}$ 10)	0.026
(1 $\bar{1}$ 0)	0.026
($\bar{1}\bar{1}$ 0)	0.006
(110)	0.006

Tabelle A.31: Flächenindizierung des $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ -Kristalls in der ε -Phase.

Verfeinerung (vollständige Zwillingsdaten)	
Strukturlösung	direkte Methoden [†]
Anz. verfeinerter Reflexe	1535
Anz. symmetrieunabh. Reflexe	572
Anz. verfeinerter Parameter	18
LP-Korrektur	mittels COLLECT [‡]
Absorptionskorrektur	analytisch mittels Kristallgeometrie [◇]
T_{\min} ; T_{\max}	0.144; 0.509
Extinktionskorrektur	keine; mittels SHELXL [‡] überprüft
Restelektronendichte [$e/\text{\AA}^3$]	+11.1; -13.6 (nahe W/Re)
R_{int}	—
R_1 ($I_o/\sigma > 4$)	0.0815 (0.0771)
R_{w2} ($I_o/\sigma > 4$)	0.2105 (0.2053)
Güte G_w (goodness of fit)	1.113
Volumenanteile Domäne 1; 2	0.510(3); 0.490(3)

Tabelle A.32: Daten der Strukturverfeinerung von $\epsilon\text{-Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$, Strukturmodell $P2_1/c$, vollständige Zwillingsdaten. ([†]SIR92, ALTOMARE *et al.*, 1993; [‡]HOOFT, 2004; [◇]PLATON, SPEK, 2005; [‡]SHELDRICK, 1997a.)

Atom	WYCK.-Pos.	Bes.-Faktor	x	y	z	$U_{\text{iso}} [\text{\AA}^2]$
W1	4e	0.98	0.24378(8)	0.27061(10)	0.21228(6)	0.0005(3)
Re1	4e	0.02	0.24378(8)	0.27061(10)	0.21228(6)	0.0005(3)
O1	4e		0.4585(14)	0.5380(15)	0.2093(10)	0.0009(16)
O2	4e		0.2478(15)	0.1750(16)	-0.0077(12)	0.0023(16)
O3	4e		0.0482(15)	-0.0386(16)	0.2888(10)	0.0019(16)

Tabelle A.33: Atomparameter der ϵ -Phase von $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$, Strukturmodell $P2_1/c$, vollständige Zwillingsdaten.

Atom	WYCK.-Pos.	Bes.-Faktor	x	y	z	$U_{\text{iso}} [\text{\AA}^2]$
W1	2a	0.98	-0.01437(14)	0.5183(3)	0.57876(13)	0.0006(4)
W2	2a	0.98	-0.52673(15)	0.0227(2)	0.50340(14)	0.0002(4)
Re1	2a	0.02	-0.01437(14)	0.5183(3)	0.57876(13)	0.0006(4)
Re2	2a	0.02	-0.52673(15)	0.0227(2)	0.50340(14)	0.0002(4)
O1	2a		-0.027(4)	0.406(3)	0.808(2)	0.001(4)
O2	2a		-0.531(4)	-0.057(3)	0.297(3)	0.001(4)
O3	2a		0.188(4)	0.191(3)	0.498(2)	0.001(4)
O4	2a		-0.328(3)	0.274(3)	0.497(3)	0.001(4)
O5	2a		-0.246(4)	0.803(3)	0.577(3)	0.001(4)
O6	2a		0.284(4)	0.731(3)	0.576(3)	0.001(4)

Tabelle A.34: Atomparameter der ε -Phase von $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ nach dem verworfenen Strukturmodell Pc , vollständige Zwillingsdaten.

Atom	WYCK.-Pos.	x	y	z
W1	2a	0.5	0.470(1)	0.75
W2	2a	-0.0111(5)	-0.012(1)	0.6745(2)
O1	2a	0.492(2)	0.582(1)	-0.032(1)
O2	2a	-0.013(2)	0.067(1)	0.454(1)
O3	2a	0.691(2)	0.205(1)	0.170(1)
O4	2a	0.201(2)	0.298(1)	0.174(1)
O5	2a	0.272(2)	0.776(1)	0.249(1)
O6	2a	0.779(2)	0.714(1)	0.246(1)

Tabelle A.35: Atomparameter der ε -Phase von WO_3 nach dem Strukturmodell in der Raumgruppe $P2c$ nach SALJE *et al.* (1997).

Atom 1	Atom 2	Symm.-Op. 2	$d [\text{\AA}]$
W1 Re1	O2	x, y, z	1.7576(91)
W1 Re1	O1	x, y, z	1.7851(76)
W1 Re1	O3	$-x, 0.5 + y, 0.5 - z$	1.8277(80)
W1 Re1	O3	x, y, z	1.9970(82)
W1 Re1	O1	$1 - x, -0.5 + y, 0.5 - z$	2.0518(75)
W1 Re1	O2	$x, 0.5 - y, 0.5 + z$	2.1641(92)

Tabelle A.36: Bindungslängen in $\varepsilon\text{-Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$, Strukturmodell $P2_1/c$, vollständige Zwillingsdaten.

Atom 1	Atom 2	Symm.-Op. 2	d [Å]
W1 Re1	O1	x, y, z	1.8533(154)
W1 Re1	O5	x, y, z	1.9099(180)
W1 Re1	O6	x, y, z	1.9193(195)
W1 Re1	O3	x, y, z	2.1004(173)
W1 Re1	O1	$x, 1 - y, -0.5 + z$	2.1109(154)
W1 Re1	O4	x, y, z	2.1575(163)
W2 Re2	O2	x, y, z	1.6341(226)
W2 Re2	O4	x, y, z	1.6686(157)
W2 Re2	O3	$-1 + x, y, z$	1.7368(199)
W2 Re2	O6	$-1 + x, -1 + y, z$	1.8982(181)
W2 Re2	O5	$x, -1 + y, z$	1.9351(194)
W2 Re2	O2	$x, -y, 0.5 + z$	2.2583(230)

Tabelle A.37: Zum Vergleich: Bindungslängen im optionalen, aber verworfenen Strukturmodell von $\epsilon\text{-Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ in der Raumgruppe Pc , vollständige Zwillingsdaten (vgl. Kap. 7.4.2, S. 236). Die Daten wurden so sortiert, dass sie Tab. A.36 entsprechen.

Atom 1	Atom 2	Symm.-Op. 2	d [Å]
W1	O1	$x, y, 1 + z$	1.7717(77)
W1	O5	$x, 1 - y, 0.5 + z$	1.7491(90)
W1	O6	$x, 1 - y, 0.5 + z$	1.7532(97)
W1	O3	$x, 1 - y, 0.5 + z$	2.0599(83)
W1	O4	$x, 1 - y, 0.5 + z$	2.0518(93)
W1	O1	$x, 1 - y, 0.5 + z$	2.1798(77)
W2	O2	x, y, z	1.7403(78)
W2	O4	$x, -y, 0.5 + z$	1.8526(88)
W2	O3	$-1 + x, -y, 0.5 + z$	1.8607(100)
W2	O6	$-1 + x, 1 - y, 0.5 + z$	1.9823(87)
W2	O5	$x, 1 - y, 0.5 + z$	1.9981(94)
W2	O2	$x, -y, 0.5 + z$	2.1639(78)

Tabelle A.38: Zum Vergleich: Bindungslängen im Strukturmodell von $\epsilon\text{-WO}_3$ in der Raumgruppe Pc nach SALJE *et al.* (1997) (vgl. Kap. 7.4.2, S. 236). Die Daten wurden so sortiert, dass sie Tab. A.36 u. A.37 entsprechen.

Modell	Atom 1	Atom 2	Symm.-Op. 2	d [\AA]
<i>Pc</i> (direkte Meth.)	W1 Re1	O1	x, y, z	1.8533(154)
	W1 Re1	O5	x, y, z	1.9099(180)
	W1 Re1	O6	x, y, z	1.9193(195)
	W1 Re1	O3	x, y, z	2.1004(173)
	W1 Re1	O4	x, y, z	2.1575(163)
	W1 Re1	O1	$x, 1 - y, -0.5 + z$	2.1109(154)
	W2 Re2	O2	x, y, z	1.6341(226)
	W2 Re2	O4	x, y, z	1.6686(157)
	W2 Re2	O3	$-1 + x, y, z$	1.7368(199)
	W2 Re2	O6	$-1 + x, -1 + y, z$	1.8982(181)
	W2 Re2	O5	$x, -1 + y, z$	1.9351(194)
	W2 Re2	O2	$x, -y, 0.5 + z$	2.2583(230)
<i>Pc</i> (Literatur)	W1	O1	$x, y, 1 + z$	1.7717(77)
	W1	O5	$x, 1 - y, 0.5 + z$	1.7491(90)
	W1	O6	$x, 1 - y, 0.5 + z$	1.7532(97)
	W1	O3	$x, 1 - y, 0.5 + z$	2.0599(83)
	W1	O4	$x, 1 - y, 0.5 + z$	2.0518(93)
	W1	O1	$x, 1 - y, 0.5 + z$	2.1798(77)
	W2	O2	x, y, z	1.7403(78)
	W2	O4	$x, -y, 0.5 + z$	1.8526(88)
	W2	O3	$-1 + x, -y, 0.5 + z$	1.8607(100)
	W2	O6	$-1 + x, 1 - y, 0.5 + z$	1.9823(87)
	W2	O5	$x, 1 - y, 0.5 + z$	1.9981(94)
	W2	O2	$x, -y, 0.5 + z$	2.1639(78)

Tabelle A.39: Zum Vergleich: Bindungslängen in verworfenen Strukturmodellen für ε - $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ in der Raumgruppe *Pc*, vollständige Zwillingsdaten (vgl. Kap. 7.4.2, S. 236). Die Daten wurden so sortiert, dass sie Tab. A.36 entsprechen.

Atom 1	Symm.-Op. 1	Atom 2	Atom 3	Symm.-Op. 3	$\angle [^\circ]$
O2	x, y, z	W1 Re1	O2	$x, 0.5 - y, 0.5 + z$	171.067(385)
O1	x, y, z	W1 Re1	O3	x, y, z	162.604(339)
O1	$1 - x, -0.5 + y, 0.5 - z$	W1 Re1	O3	$-x, 0.5 + y, 0.5 - z$	162.490(328)
O1	$1 - x, -0.5 + y, 0.5 - z$	W1 Re1	O1	x, y, z	88.550(322)
O1	x, y, z	W1 Re1	O3	$-x, 0.5 + y, 0.5 - z$	96.859(349)
O3	$-x, 0.5 + y, 0.5 - z$	W1 Re1	O3	x, y, z	89.313(343)
O1	$1 - x, -0.5 + y, 0.5 - z$	W1 Re1	O3	x, y, z	81.090(315)
O2	x, y, z	W1 Re1	O3	x, y, z	94.549(349)
O1	$1 - x, -0.5 + y, 0.5 - z$	W1 Re1	O2	x, y, z	94.909(342)
O1	x, y, z	W1 Re1	O2	x, y, z	100.262(363)
O2	x, y, z	W1 Re1	O3	$-x, 0.5 + y, 0.5 - z$	100.455(358)

Tabelle A.40: Ausgewählte Bindungswinkel von $\epsilon\text{-Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$, Strukturmodell $P2_1/c$, vollständige Zwillingsdaten. (Auswahl entspricht den Tabellen in Kap. 6.2, bspw. Abb. 6.4d, S. 172.)

Modell	Atom 1	Symm.-Op. 1	Atom 2	Atom 3	Symm.-Op. 3	$\angle [^\circ]$
$P2_1/c$ (dir. M.)	O2	$x, 0.5 - y, 0.5 + z$	W1 Re1	O2	x, y, z	171.067(385)
	O1	$1 - x, -0.5 + y, 0.5 - z$	W1 Re1	O3	x, y, z	81.090(315)
	O1	$1 - x, -0.5 + y, 0.5 - z$	W1 Re1	O1	x, y, z	88.550(322)
	O1	x, y, z	W1 Re1	O3	$-x, 0.5 + y, 0.5 - z$	96.859(349)
	O3	$-x, 0.5 + y, 0.5 - z$	W1 Re1	O3	x, y, z	89.313(343)
Pc (dir. M.)	O1	$x, 1 - y, -0.5 + z$	W1 Re1	O1	x, y, z	171.511(634)
	O3	x, y, z	W1 Re1	O4	x, y, z	80.653(634)
	O4	x, y, z	W1 Re1	O5	x, y, z	87.807(705)
	O5	x, y, z	W1 Re1	O6	x, y, z	94.913(779)
	O3	x, y, z	W1 Re1	O6	x, y, z	91.797(715)
	O2	x, y, z	W2 Re2	O2	$x, -y, 0.5 + z$	169.834(981)
	O5	$x, -1 + y, z$	W2 Re2	O6	$-1 + x, -1 + y, z$	81.694(734)
	O4	x, y, z	W2 Re2	O5	$x, -1 + y, z$	89.258(752)
	O3	$-1 + x, y, z$	W2 Re2	O4	x, y, z	98.988(803)
	O3	$-1 + x, y, z$	W2 Re2	O6	$-1 + x, -1 + y, z$	86.537(810)
	O1	$x, 1 - y, 0.5 + z$	W1	O1	$x, y, 1 + z$	167.773(310)
	O4	$x, 1 - y, 0.5 + z$	W1	O3	$x, 1 - y, 0.5 + z$	79.576(239)
	O4	$x, 1 - y, 0.5 + z$	W1	O5	$x, 1 - y, 0.5 + z$	84.211(317)
Pc (Literatur)	O5	$x, 1 - y, 0.5 + z$	W1	O6	$x, 1 - y, 0.5 + z$	100.647(370)
	O3	$x, 1 - y, 0.5 + z$	W1	O6	$x, 1 - y, 0.5 + z$	90.988(283)
	O2	x, y, z	W2	O2	$x, -y, 0.5 + z$	173.959(331)
	O5	$x, 1 - y, 0.5 + z$	W2	O6	$-1 + x, 1 - y, 0.5 + z$	82.362(271)
	O4	$x, -y, 0.5 + z$	W2	O5	$x, 1 - y, 0.5 + z$	92.266(328)
	O4	$x, -y, 0.5 + z$	W2	O3	$-1 + x, -y, 0.5 + z$	94.800(341)
	O3	$-1 + x, -y, 0.5 + z$	W2	O6	$-1 + x, 1 - y, 0.5 + z$	86.659(345)
	O2	x, y, z	W2	O2	$x, -y, 0.5 + z$	173.959(331)
	O5	$x, 1 - y, 0.5 + z$	W2	O6	$-1 + x, 1 - y, 0.5 + z$	82.362(271)
	O4	$x, -y, 0.5 + z$	W2	O5	$x, 1 - y, 0.5 + z$	92.266(328)

Tabelle A.41: Weitere Bindungswinkel von $\varepsilon\text{-Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ nach verschiedenen Strukturmodellen, vollständige Zwillingsdaten. (Referenz für Symmetrioperationen gemäß der Auswahl aus Kap. 7.4.2, S. 235.)

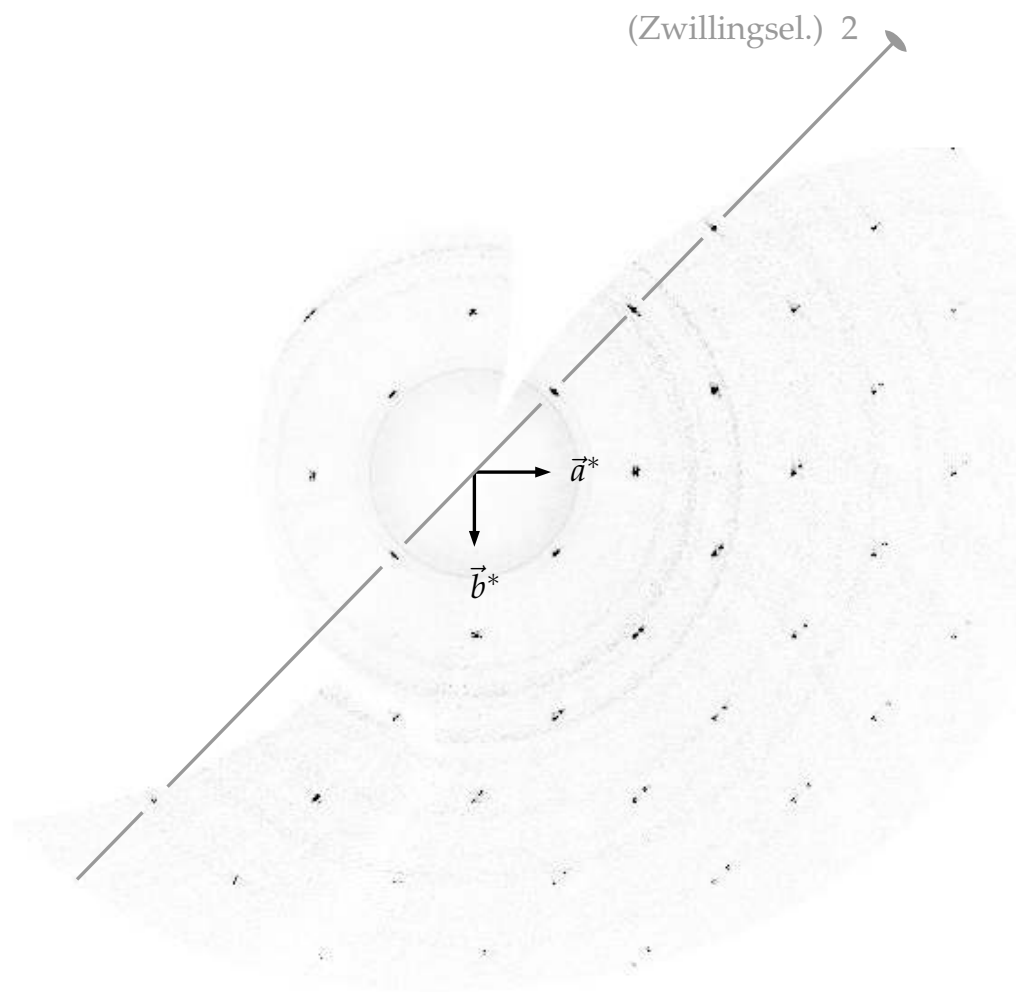


Abbildung A.11: Reziproke Ebene $hk0$, rekonstruiert aus den Röntgenaufnahmen des ϵ - $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ -Kristalls (Vierkreisdiffraktometer HUBER, vgl. Kap. 7.4.2).

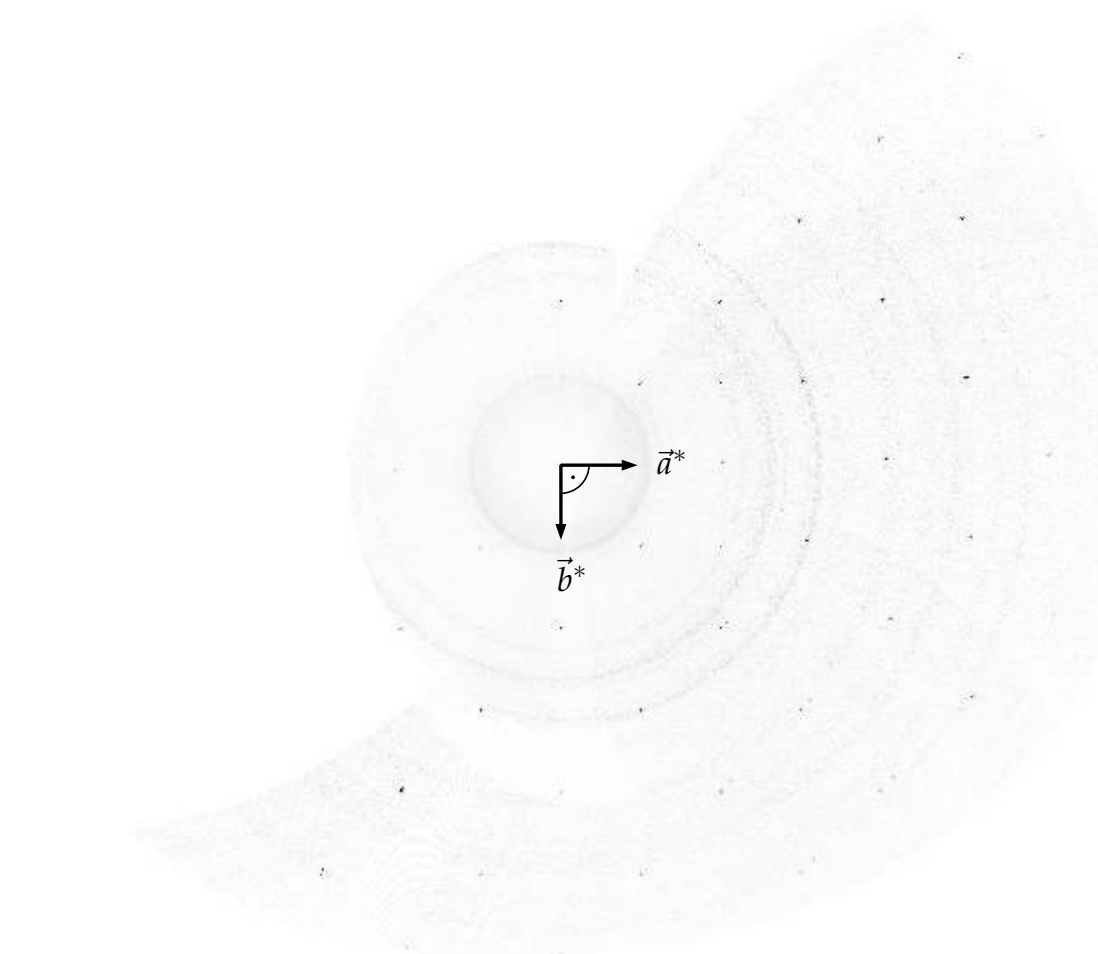


Abbildung A.12: Reziproke Ebene $hk1$, rekonstruiert aus den Röntgenaufnahmen des ε - $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ -Kristalls (Vierkreisdiffraktometer HUBER, vgl. Kap. 7.4.2).

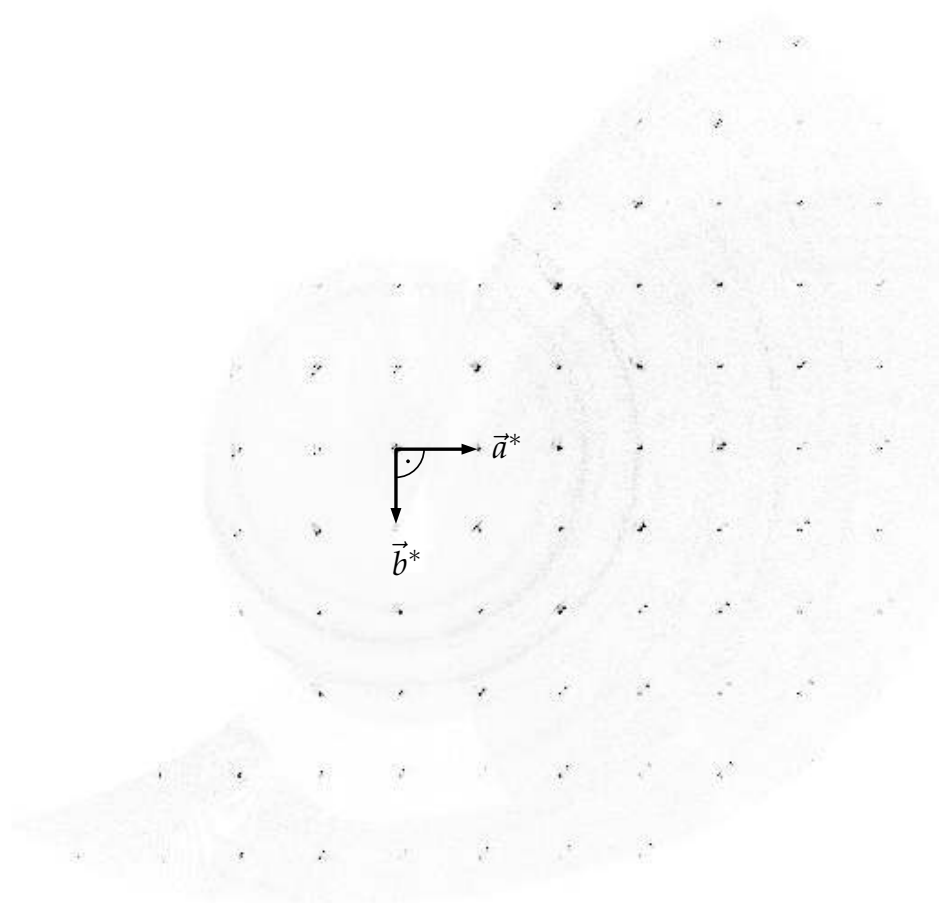


Abbildung A.13: Reziproke Ebene $hk2$, rekonstruiert aus den Röntgenaufnahmen des ϵ - $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ -Kristalls (Vierkreisdiffraktometer HUBER, vgl. Kap. 7.4.2).

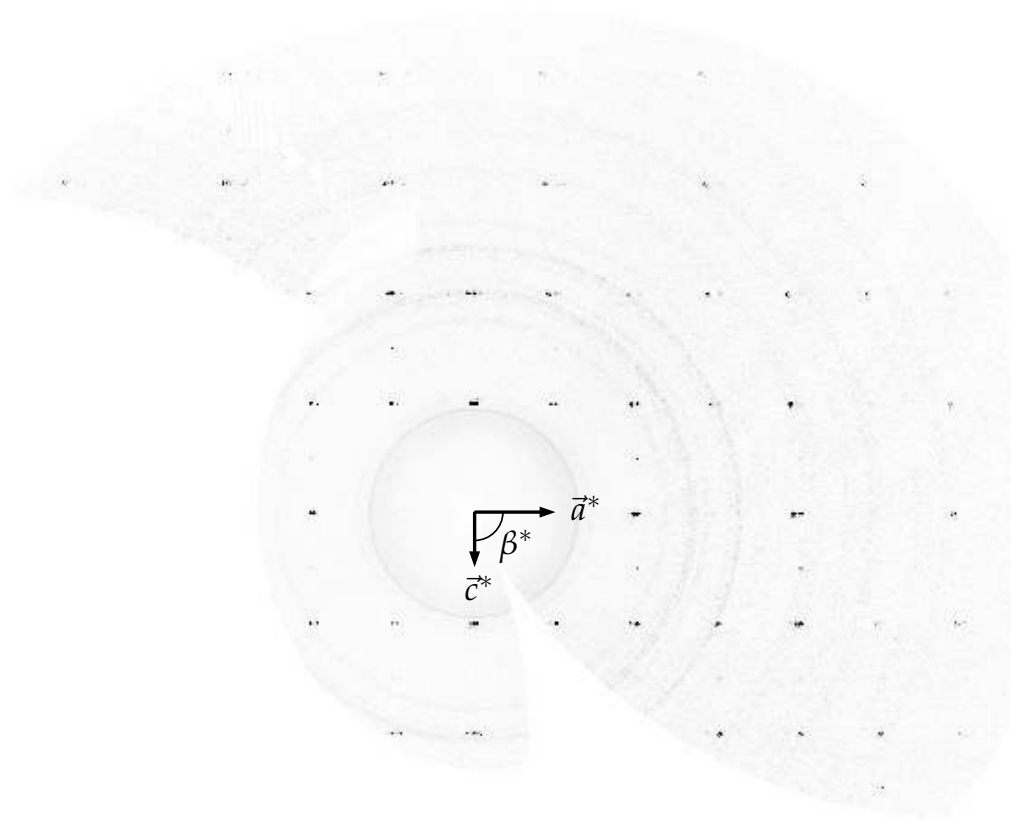


Abbildung A.14: Reziproke Ebene $h0l$, rekonstruiert aus den Röntgenaufnahmen des ε - $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ -Kristalls (Vierkreisdiffraktometer HUBER, vgl. Kap. 7.4.2).

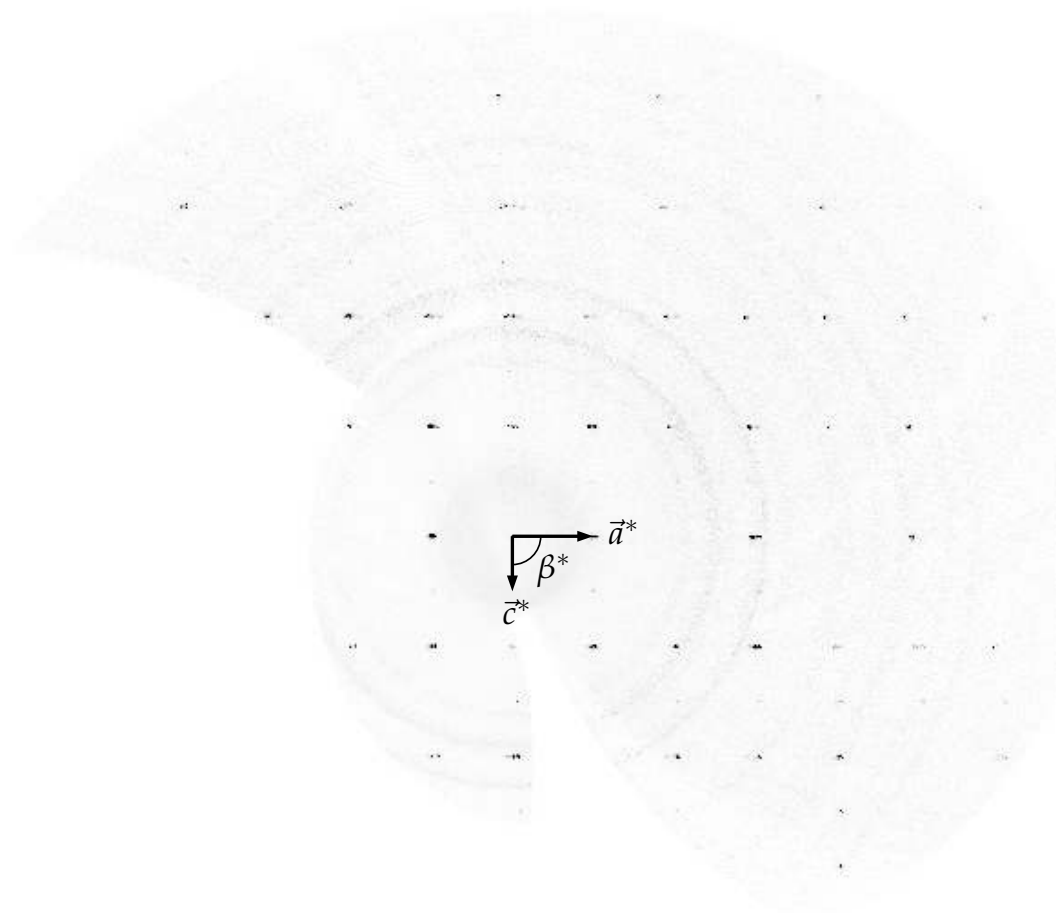


Abbildung A.15: Reziproke Ebene $h1l$, rekonstruiert aus den Röntgenaufnahmen des ϵ - $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ -Kristalls (Vierkreisdiffraktometer HUBER, vgl. Kap. 7.4.2).

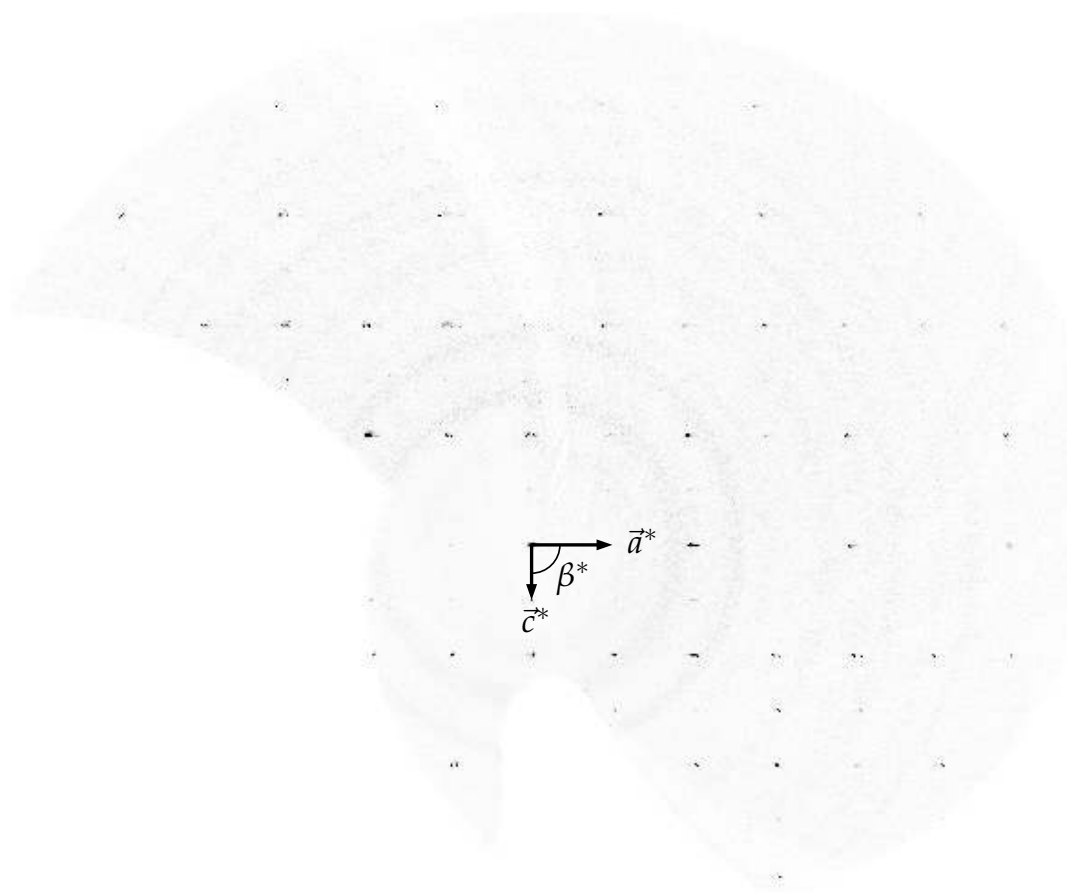


Abbildung A.16: Reziproke Ebene $h2l$, rekonstruiert aus den Röntgenaufnahmen des ε - $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ -Kristalls (Vierkreisdiffraktometer HUBER, vgl. Kap. 7.4.2).

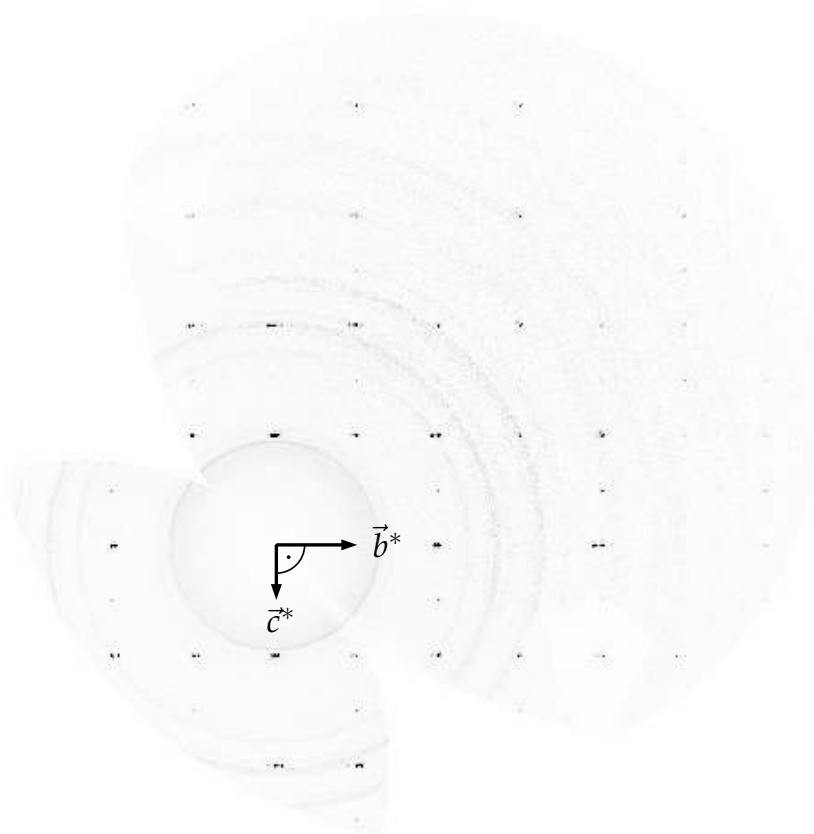


Abbildung A.17: Reziproke Ebene $0kl$, rekonstruiert aus den Röntgenaufnahmen des ϵ - $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ -Kristalls (Vierkreisdiffraktometer HUBER, vgl. Kap. 7.4.2).

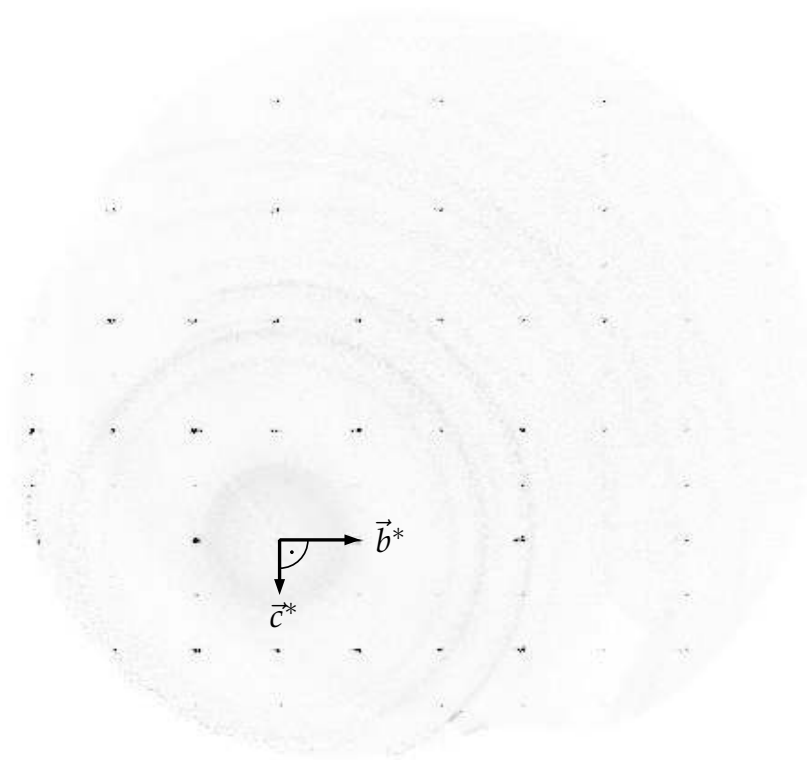


Abbildung A.18: Reziproke Ebene $1kl$, rekonstruiert aus den Röntgenaufnahmen des ε - $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ -Kristalls (Vierkreisdiffraktometer HUBER, vgl. Kap. 7.4.2).

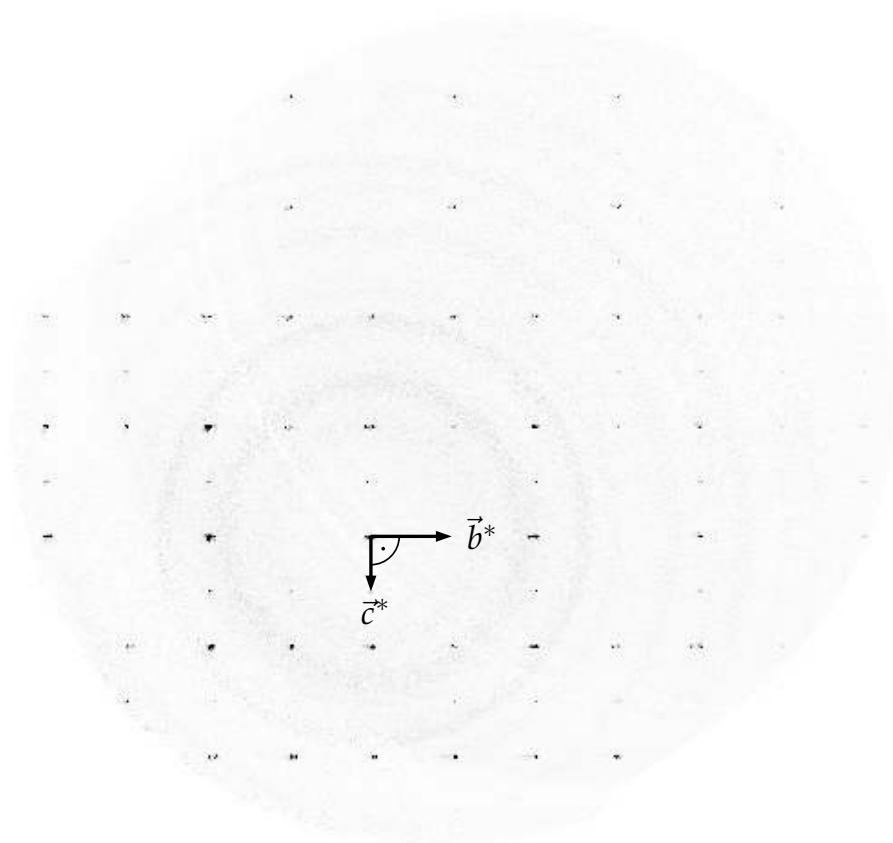


Abbildung A.19: Reziproke Ebene $2kl$, rekonstruiert aus den Röntgenaufnahmen des ϵ - $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ -Kristalls (Vierkreisdiffraktometer HUBER, vgl. Kap. 7.4.2).

B Partielle Meroedrie und metrische Matrix

Anhang B führt die Untersuchung der verschiedenen Typen von Verzwilligung aus Kap. 3.1 für die partielle Meroedrie noch weiter aus. Die mathematische Beschreibung des Problems der partiellen Meroedrie, die dabei unvermeidbar ist, orientiert sich weitgehend an GIACOVAZZO (1994a). Zur kompakten Formulierung werden Konventionen verwendet, die v. a. in kristallographischen Programmen Anwendung finden. Sie sollen am Beispiel des Skalarprodukts kurz vorgestellt werden.

Bei der Vektoralgebra muss konsequent zwischen der Entität des *Vektors* und seiner *Darstellung* unterschieden werden; diese kann in Form von Koordinaten erfolgen, den Koeffizienten seiner Zerlegung in eine konkrete Basis. Die hier verwendeten Matrizen enthalten als Elemente unterschiedliche Objekte: Sowohl Skalare als auch Vektoren. Dies ermöglicht die Zusammenfassung mehrerer Gleichungen in Form einer einzigen Matrizengleichung. (Die übliche *Darstellung* durch ihre Koordinaten bleibt bei Vektoren, die als Matricelement auftauchen, verborgen.) Koordinaten von Ortsvektoren werden durch 3×1 -Matrizen \mathbf{X}_i dargestellt. So kann das Skalarprodukt der Vektoren \vec{r}_1 und \vec{r}_2 über ihre zugehörigen Darstellungen \mathbf{X}_1 und \mathbf{X}_2 in der Basis \mathbf{A} mit Hilfe einer Matrix \mathbf{G} beschrieben werden:

$$\begin{aligned} \vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2 &= (x_1 \vec{a} + y_1 \vec{b} + z_1 \vec{c}) \cdot (x_2 \vec{a} + y_2 \vec{b} + z_2 \vec{c}) = \\ &= (x_1 \ y_1 \ z_1) \begin{pmatrix} \vec{a} \cdot \vec{a} & \vec{a} \cdot \vec{b} & \vec{a} \cdot \vec{c} \\ \vec{b} \cdot \vec{a} & \vec{b} \cdot \vec{b} & \vec{b} \cdot \vec{c} \\ \vec{c} \cdot \vec{a} & \vec{c} \cdot \vec{b} & \vec{c} \cdot \vec{c} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{pmatrix} = \mathbf{X}_1^t \mathbf{G} \mathbf{X}_2, \end{aligned} \quad (\text{B.1})$$

$$\text{mit} \quad \mathbf{G} = \mathbf{A} \mathbf{A}^t = \begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \\ \vec{c} \end{pmatrix} (\vec{a} \ \vec{b} \ \vec{c}) \quad \text{und} \quad \mathbf{X}_i = \begin{pmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{pmatrix}. \quad (\text{B.2})$$

Die Matrix \mathbf{G} eröffnet neben der Berechnung des Skalarprodukts auch den Zugang zu allen anderen wichtigen metrischen Größen. Sie wird daher als *metrische Matrix* oder allgemeiner *metrischer Tensor* bezeichnet.¹ Da die kristallographische Basis, die aus den

¹ Besondere Prominenz hat dieser Tensor durch EINSTEINS Allgemeine Relativitätstheorie erlangt. Dort beschreibt er als 4×4 -Matrix u. a. die Krümmung des Raums.

Zellvektoren gebildet wird, im Allgemeinen nicht orthonormal ist, entspricht \mathbf{G} nicht einfach nur der Einheitsmatrix. Der metrische Tensor definiert ferner orthonormale Transformationen \mathbf{T} , wie Spiegelungen oder Rotationen, als die Matrizen, für die $\mathbf{T}^t \mathbf{G} \mathbf{T} = \mathbf{G}$ gilt. Dies leitet sich aus der Invarianz des Skalarprodukts unter solchen Transformationen $\mathbf{X}' = \mathbf{T} \mathbf{X}$ ab (Längen- und Winkeltreue):

$$\begin{aligned} \vec{r}'_1 \cdot \vec{r}'_2 &= (\mathbf{T} \mathbf{X}_1)^t \mathbf{G} (\mathbf{T} \mathbf{X}_2) = \mathbf{X}_1^t \mathbf{T}^t \mathbf{G} \mathbf{T} \mathbf{X}_2 \stackrel{!}{=} \mathbf{X}_1^t \mathbf{G} \mathbf{X}_2 = \vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2 \\ \mathbf{T}^t \mathbf{G} \mathbf{T} &= \mathbf{G}. \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

Wenden wir uns nun der Frage zu, unter welchen Bedingungen sich zwei Gitter partiell überlagern, die durch die Basen \mathbf{A} und \mathbf{A}' gegeben sind. Die Ortsvektoren von gemeinsamen Gitterpunkten können durch ganzzahlige Linearkombinationen aus den Vektoren *beider* Basen gebildet werden. Werden drei gemeinsame Punkte gefunden, deren Ortsvektoren nicht koplanar sind, so spannen diese zusammen mit dem Ursprung eine Zelle im Zwillingsgitter auf. (Ohne Beschränkung der Allgemeinheit kann angenommen werden, dass die Gitter den gleichen Ursprung besitzen.) Diese Zelle ist im Allgemeinen noch keine Elementarzelle des Zwillingsgitters. Die Darstellung dieser drei Punkte, entweder bezüglich Basis \mathbf{A} oder bezüglich Basis \mathbf{A}' , kann in einer Matrix \mathbf{N} oder \mathbf{N}' mit ganzzahligen Elementen zusammengefasst werden:

$$\mathbf{N} \mathbf{A} = \mathbf{N}' \mathbf{A}', \quad (\text{B.4})$$

$$\begin{pmatrix} 1 & -2 & 0 \\ 2 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \\ \vec{c} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & -1 & 0 \\ 1 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a}' \\ \vec{b}' \\ \vec{c}' \end{pmatrix}. \quad (\text{B.5})$$

Bei den Matrixeinträgen wurde auf das Beispiel aus Abb. 3.3 (S. 59) Bezug genommen. Als die drei gemeinsamen Gitterpunkte der Individuen wurden die Punkte ausgewählt, auf die die Basisvektoren \vec{a}_z , \vec{b}_z und \vec{c}_z zeigen. Ihre Koordinaten in der jeweiligen Basis des individuellen Gitters entsprechen der ersten, zweiten bzw. dritten Spalte der Matrizen \mathbf{N} und \mathbf{N}' . Basis \mathbf{A} steht dabei für das erste Individuum (schwarze Gitterpunkte), \mathbf{A}' für das zweite (graue Gitterpunkte). Durch Ausführung der Matrixmultiplikation ergibt sich auf beiden Seiten die Basis \mathbf{A}_z des Zwillingsgitters in vektorieller Form. Durch Umformung von Gl. B.4 kann damit die Basistransformation \mathbf{T} gewonnen werden, die Gitter \mathbf{A} auf Gitter \mathbf{A}' abbildet (vgl. Abb. 3.3, S. 59):

$$\mathbf{A}' = \mathbf{N}'^{-1} \mathbf{N} \mathbf{A} = \mathbf{T} \mathbf{A}, \quad (\text{B.6})$$

$$\mathbf{T} = \mathbf{N}'^{-1} \mathbf{N} = \begin{pmatrix} \frac{2}{5} & \frac{1}{5} & 0 \\ -\frac{1}{5} & \frac{2}{5} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & -2 & 0 \\ 2 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{4}{5} & -\frac{3}{5} & 0 \\ \frac{3}{5} & \frac{4}{5} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (\text{B.7})$$

Was unterscheidet diese Basistransformation \mathbf{T} , die ein Zwillingsgesetz repräsentiert, von allgemeinen orthonormalen Transformationen? Es ist die Eigenschaft, sie nach Gl. B.7 in der Form $\mathbf{T} = \mathbf{N}'^{-1}\mathbf{N}$ durch zwei Matrizen \mathbf{N} und \mathbf{N}' darstellen zu können, die rein ganzzahlige Matrixelementen aufweisen. Dies bedingt nach Gl. B.4 das Auftreten gemeinsamer Gitterpunkte.

Die generelle Frage nach den Kriterien für partielle Meroedrie kann folgendermaßen formuliert werden: Lässt sich zu einer konkreten Gittermetrik, gegeben durch eine Basis \mathbf{A} , formal eine Zwillingsoption \mathbf{T} finden, die einen Teil der Gitterpunkte aufeinander abbildet und welche ist diese? In mathematischer Formulierung ergeben sich nach den bisherigen Überlegungen zwei Bedingungen an eine solche Zwillingsmatrix \mathbf{T} :

$$\mathbf{T}^t \mathbf{G} \mathbf{T} = \mathbf{G} \quad \text{mit metrischem Tensor } \mathbf{G} = \mathbf{A} \mathbf{A}^t, \quad (\text{B.8a})$$

$$\mathbf{T} = \mathbf{N}'^{-1} \mathbf{N} \quad \text{mit Matrixelementen } n_{ij}, n'_{kl} \in \mathbb{Z}. \quad (\text{B.8b})$$

Die Erfüllung von Gleichung Gl. B.8a gewährleistet, dass \mathbf{T} tatsächlich eine orthogonale Transformation, also eine Symmetrieeoperation wie Spiegelung oder Rotation darstellt. Dazu muss die Invarianz des metrischen Tensors \mathbf{G} unter der Transformation \mathbf{T} gelten (vgl. Gl. B.3). An dieser Stelle geht die Basis \mathbf{A} ein. Offensichtlich ist aber nur die Information über gegenseitige Winkel und Längenverhältnisse der Basisvektoren für die Möglichkeit der partiellen Meroedrie entscheidend; diese liegt im metrischen Tensor \mathbf{G} vor (vgl. Gl. B.1).

Als zweite Bedingung muss sich \mathbf{T} wie diskutiert in der Form B.8b darstellen lassen, um eine Überlappung von Gitterpunkten zu erzeugen. Die gefundenen Elemente n_{ij} bzw. n'_{kl} entsprechen dann den Koordinaten von gemeinsamen, nicht koplanaren Gitterpunkten in den Basen \mathbf{A} bzw. $\mathbf{A}' = \mathbf{T} \mathbf{A}$ (vgl. Gl. B.5 mit Abb. 3.3). Ob diese Bedingung erfüllt werden kann, ist natürlich stark von der konkreten Basis \mathbf{A} abhängig. Hierfür ist eine spezielle Metrik notwendig, die auch durch ein hoch symmetrisches Kristallsystem vorliegen kann. So muss für das betrachtete Beispiel aus Abb. 3.3 eine quadratische Grundfläche vorausgesetzt werden.

Der Zwillingindex i der gefundenen Verzwilligung hängt ebenfalls mit den Werten n_{ij}, n'_{kl} zusammen. Er gibt das Volumenverhältnis zwischen der Elementarzelle des Zwillingsgitters und der des individuellen Gitters an. Je kleinere Koordinaten n_{ij}, n'_{kl} der gemeinsamen Gitterpunkte gefunden werden können, umso kleiner fällt auch die Zelle des Zwillingsgitters aus. Wie in Kap. 3 mit Hilfe energetischer Argumente erörtert, werden in der Realität überwiegend Verzwilligungen mit kleinen Indizes i beobachtet. Damit ergibt sich bei der Ermittlung von n_{ij}, n'_{kl} noch die Beschränkung auf Werte bis etwa ≤ 3 .²

² Auch an dieser Stelle sei noch einmal darauf hingewiesen, dass bereits in der Struktur vorhandene Symmetrieelemente immer triviale Lösungen der Gln. B.8 darstellen. Diese sind jedoch für Verzwilligung nicht relevant.

Bisherige Bemühungen, eine allgemeine Lösung für die Gleichungen B.8 bei gegebenem \mathbf{A} zu finden, blieben ohne Erfolg. Es wurden jedoch spezielle Methoden zur Lösung des Problems in den hoch symmetrischen Kristallsystemen kubisch, hexagonal und rhomboedrisch entwickelt. So kann in kubischen Gittern eine partiell meroedrische Verzwillingung durch Rotation um eine Achse $[uvw]$ generiert werden, deren Rotationswinkel φ folgende Bedingung erfüllt (GIACOVAZZO, 1994a):

$$\tan \frac{\varphi}{2} = \frac{\sqrt{u^2 + v^2 + w^2}}{n} \quad \text{mit beliebigem } n \in \mathbb{N}. \quad (\text{B.9})$$

Den Rotationswinkel aus dem vorgestellten Beispiel nach Abb.3.3 erhalten wir beispielsweise für die Achse $[001]$ mit $n = 3$ als $\varphi = 2 \tan^{-1}(1/3) \approx 36.9^\circ$.

C Hintergrundkorrektur bei Displex-Messungen

Für hochauflösende kristallographische Untersuchungen mittels Röntgendiffraktometrie ist die Abkühlung des zu untersuchenden Kristalls eine wesentliche Voraussetzung. Zum einen können die thermischen Bewegungen der Atome unterdrückt werden, die eine präzise Bestimmung von Atompositionen verhindern (ZOBEL *et al.*, 1992; WILLIAMS *et al.*, 1999; KORITSANSZKY *et al.*, 2000). Zum anderen können mehr unabhängige Daten für die Strukturverfeinerung gewonnen werden, da sich Intensitäten bis zu viel höheren Beugungswinkeln aufnehmen lassen. Durch die stärkere Lokalisierung der Atome steigt das Intensität-zu-Rausch-Verhältnis. Experimente an Strychnin-Einkristallen zeigten, dass sich durch Abkühlung eines Kristalls von 100 K auf 15 K die Anzahl der Reflexe mit $I_0 > 3\sigma_0$ etwa vervierfacht (MESERSCHMIDT *et al.*, 2003). Des Weiteren muss die Temperatur als frei einstellbarer Parameter während des Beugungsexperiments zur Verfügung stehen, wenn temperaturabhängige strukturelle Phasen eines Kristalls untersucht werden sollen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Beugungsstudien bei tiefen Temperaturen ($T \approx 6$ K) daher nicht nur für Ladungsdichtestudien eingesetzt, sondern auch zur kristallographischen Untersuchung von $\varepsilon\text{-Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ (vgl. Kap. 7.4). Für die Messungen wurde eine spezielle Kühlvorrichtung eingesetzt, die am Lehrstuhl für Chemische Physik und Materialwissenschaften entwickelt wurde (vgl. EICKERLING, 2006). Diese ermöglicht es, einen Kristall im Zentrum des HUBER-Vierkreisdiffraktometers bis auf etwa 4 K abzukühlen und stellt zugleich eine Umgebung zur Verfügung, in der die Rotationsfreiheitsgrade der Goniometerachsen weitestgehend ohne Einschränkung genutzt werden können. Dies zeichnet das System in besonderer Weise gegenüber anderen Kühlsystemen aus, bei denen der Röntgenstrahl den Kristall in der Regel nur in festgelegten Geometrien erreichen kann – diese sind aufgrund der angebrachten Fenster vorgegeben. Als Fenstermaterial werden dort meist amorphe Kunststofffolien eingesetzt (bspw. Kapton, MESERSCHMIDT *et al.*, 2003), deren Streubeiträge vernachlässigt werden. Diese sind mechanisch wenig belastbar, was in Kombination mit dem erforderlichen Einsatz eines Hochvakuums zu geringen Standzeiten führt der Apparatur.

Kernstück unseres proprietären Kühlsystems ist die Displex-Kühlvorrichtung ARS-4K der Firma ADVANCED RESEARCH SYSTEMS. Die thermische Abschirmung des Kühlraums, in dem sich auch der Kristall befindet, wird durch eine Hochvakuumkammer realisiert, die durch zwei Hauben aus Beryllium gebildet wird. Die Beryllium-Hauben

dienen zugleich als Strahlungsschild, um einen Wärmeeintrag durch thermische Strahlung zu verhindern. Für die Auswahl von Beryllium als Haubenmaterial sprechen zwei Argumente: Beryllium ist ein Metall, das sich dünnwandig zu derartigen Strukturen verarbeiten lässt. Zweitens weist Beryllium zugleich eine sehr geringe Elektronendichte auf ($A = 9.012$, $Z = 4$, $\rho = 1.848 \text{ g/cm}^3$), so dass die Beryllium-Hauben des Kühlsystems für den Röntgenstrahl weitgehend transparent sind. Trotz dieser Eigenschaft stellt die parasitäre Streuung an den Beryllium-Hauben einen nicht zu vernachlässigenden Effekt dar. Dies ist allein durch das ungleiche Verhältnis vom Streuvolumen des Berylliums zu dem des Kristalls bedingt. Eine Korrektur der Beugungsmuster bezüglich der Beryllium-Ringe ist erforderlich: Die parasitäre Streuung beeinflusst sonst in negativer Weise sowohl die bestimmten integralen Intensitäten als auch die Reflexprofile und damit die ermittelte Kristallmetrik. Die für das Kühlsystem spezifische Korrektur wird im Folgenden vorgestellt.

In der nachfolgenden Abbildungsserie ist jeweils in Teilbild a eine Röntgenaufnahme des $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ -Einkristalls im Displex-Kühlsystem bei $T = 6 \text{ K}$ zu sehen (Abb. C.1a, C.2a, C.3a). Die Beugungsringe, die durch die Hauben hervorgerufen werden, sind keine homogenen Pulverringe, sondern zeigen zum Teil starke Intensitätsmaxima. Diese Inhomogenität innerhalb eines Beugungsringes ist Zeichen dafür, dass die kristallinen Körner des Beryllium eine Ausdehnung in der Größenordnung des Kohärenzvolumens des Röntgenstrahls besitzen. Diese Strukturierung innerhalb der Beugungsringe ist daher sehr positionssensitiv. Eine einzelne Aufnahme der Beryllium-Beugungsringe ist damit nicht allgemein repräsentativ, und kann nicht als alleinige Referenz dienen.

Das hier eingesetzte Verfahren erstellt zu jeder Aufnahme des Kristalls eine eigene Referenz, die nur die Streuung durch die Kühlvorrichtung beinhaltet. Dies wird erreicht, indem in gleicher Goniometerstellung wie bei der Kristallaufnahme (Originalaufnahme) eine weitere Aufnahme (Hintergrundaufnahme) erstellt wird, bei der jedoch der Kristall aus dem Röntgenstrahl entfernt wurde. Um den Kristall etwa 1 mm aus dem Strahl zu verfahren, ohne die umliegende Kühlvorrichtung zu bewegen, wird eine mikromechanische Einheit für Linearbewegungen der Firma ATTOCUBE SYSTEMS eingesetzt. Die so gewonnene Referenzaufnahme, die alle Anteile der Beryllium-Hintergrundstreuung enthält kann dann pixelweise von der Originalaufnahme abgezogen werden. Die Abweichungen zwischen Original- und Hintergrundaufnahme sind in Bezug auf die Beryllium-Ringe so gering, dass selbst Kristallreflexe sehr geringer Intensität im Bereich der Beugungsringe zuverlässig extrahiert werden können (s. u.). Im Messablauf schließt sich an jeden Scansatz zur Vermessung des Kristalls ein weiterer Scansatz mit identischen Geometrieparametern an, der zu jeder Originalaufnahme eine korrespondierende Hintergrundaufnahme erstellt.¹

¹ Es wäre prinzipiell auch denkbar, die Hintergrundaufnahme im direkten Anschluss an die Originalaufnahme zu erstellen, dies ist jedoch inpraktikabel. Da der Einsatz des Linearmotors zu einem Wärmeeintrag in das System führt, ist jede solcher Aktionen mit einer längeren Wartezeit bis zur Wiederherstellung des thermischen Gleichgewichts verbunden. Umgekehrt wurde durch Versuche nachgewiesen,

Die folgenden Abbildungen demonstrieren die Präzision dieses Verfahrens am Beispiel einer entsprechenden Paarung aus Original- und Hintergrundaufnahme der Vermessung der ϵ -Phase von $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ bei 6 K. Da es sich bei diesem Kristall um ein sehr kleines Fragment handelt, war eine zuverlässige Separation der Streuintensität des Kristalls von der der Beryllium-Hauben maßgeblich für die Strukturaufklärung.

dass das Goniometer die vorgegebenen Positionen ohne erkennbare Abweichungen reproduzierbar ansteuert.

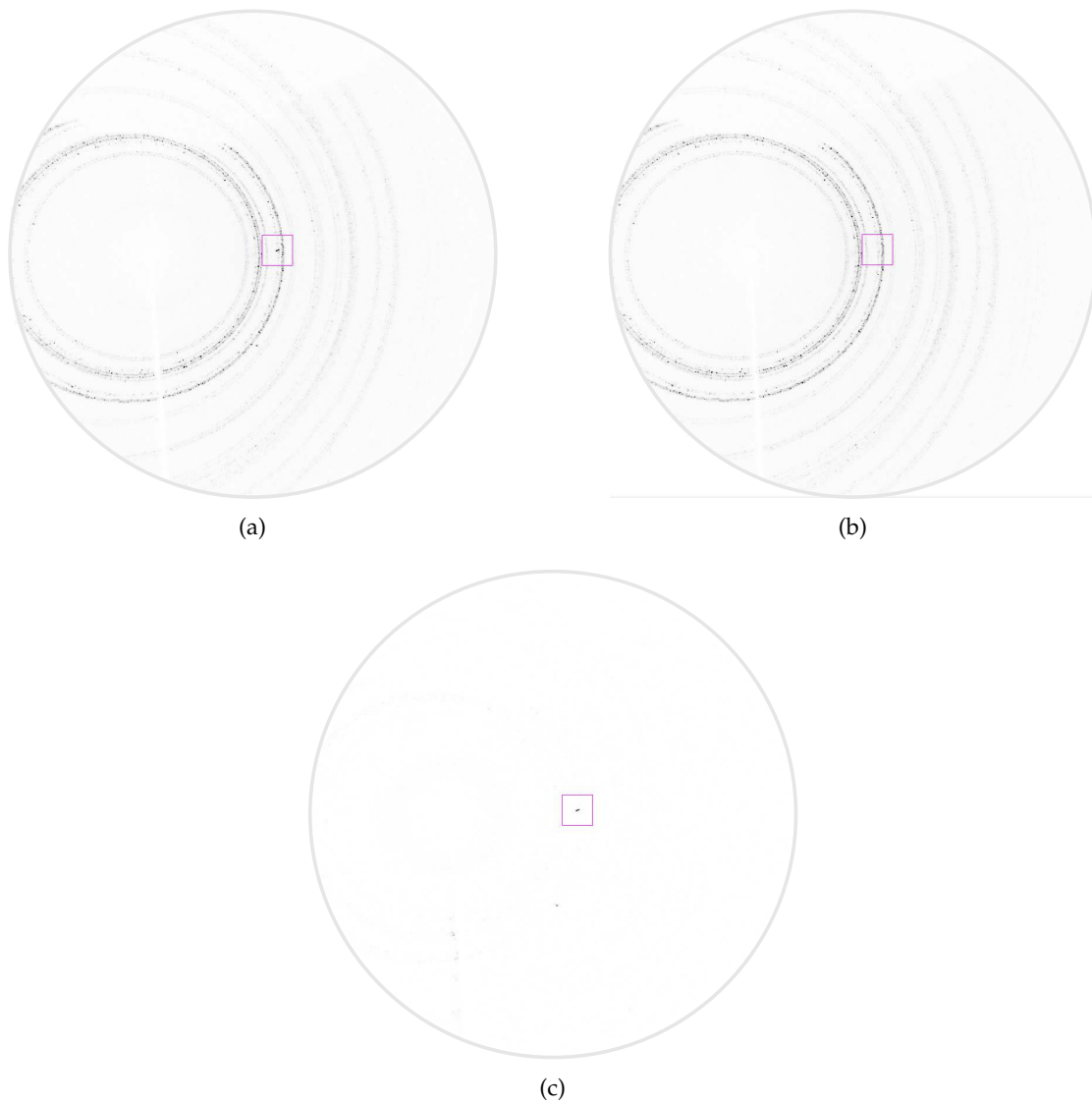
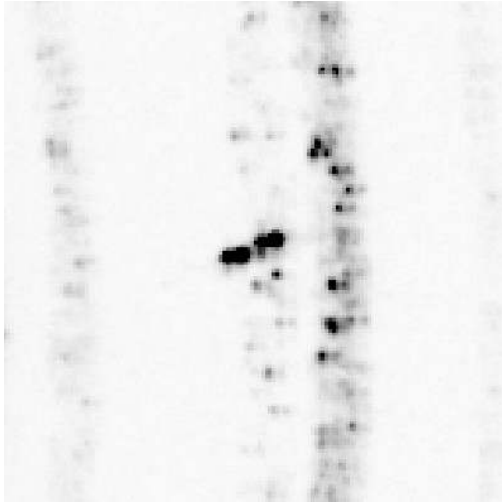
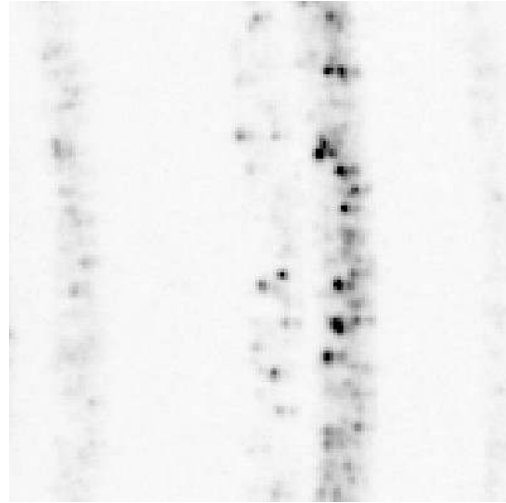


Abbildung C.1: Originalaufnahme des $\text{Re}_{0.02}\text{W}_{0.98}\text{O}_3$ -Einkristalls (ϵ -Phase) erstellt in der Displex-Kühlvorrichtung bei 6 K (a). Durch pixelweisen Abzug der zugehörigen Hintergrundaufnahme (b), die allein die Beugungsringe der Beryllium-Hauben enthält, können in den einzelnen Aufnahmen die Reflexe des Kristalls isoliert werden (c). Die markierten Bereiche sind in Abb. C.2 vergrößert dargestellt.



(a)



(b)



(c)

Abbildung C.2: Ausschnittsvergrößerungen von Originalaufnahme (a), Hintergrundaufnahme (b) und korrigierter Aufnahme (c) aus Abb. C.1. Nach der Korrektur bleibt lediglich die Streuintensität der Reflexe 611_1 und $\bar{1}\bar{6}\bar{1}_2$ übrig (c). Die aus der Metrik und Orientierung der identifizierten Zwillingsdomänen vorhergesagten Reflexpositionen sind gekennzeichnet. Durch die Aufspaltung der Röntgenstrahlung in die K_{α_1} - und K_{α_2} -Linie sind die Reflexe jeweils zu einem Doppelreflex verbreitert. (Entsprechende Reliefdarstellungen zeigt Abb. C.3.)

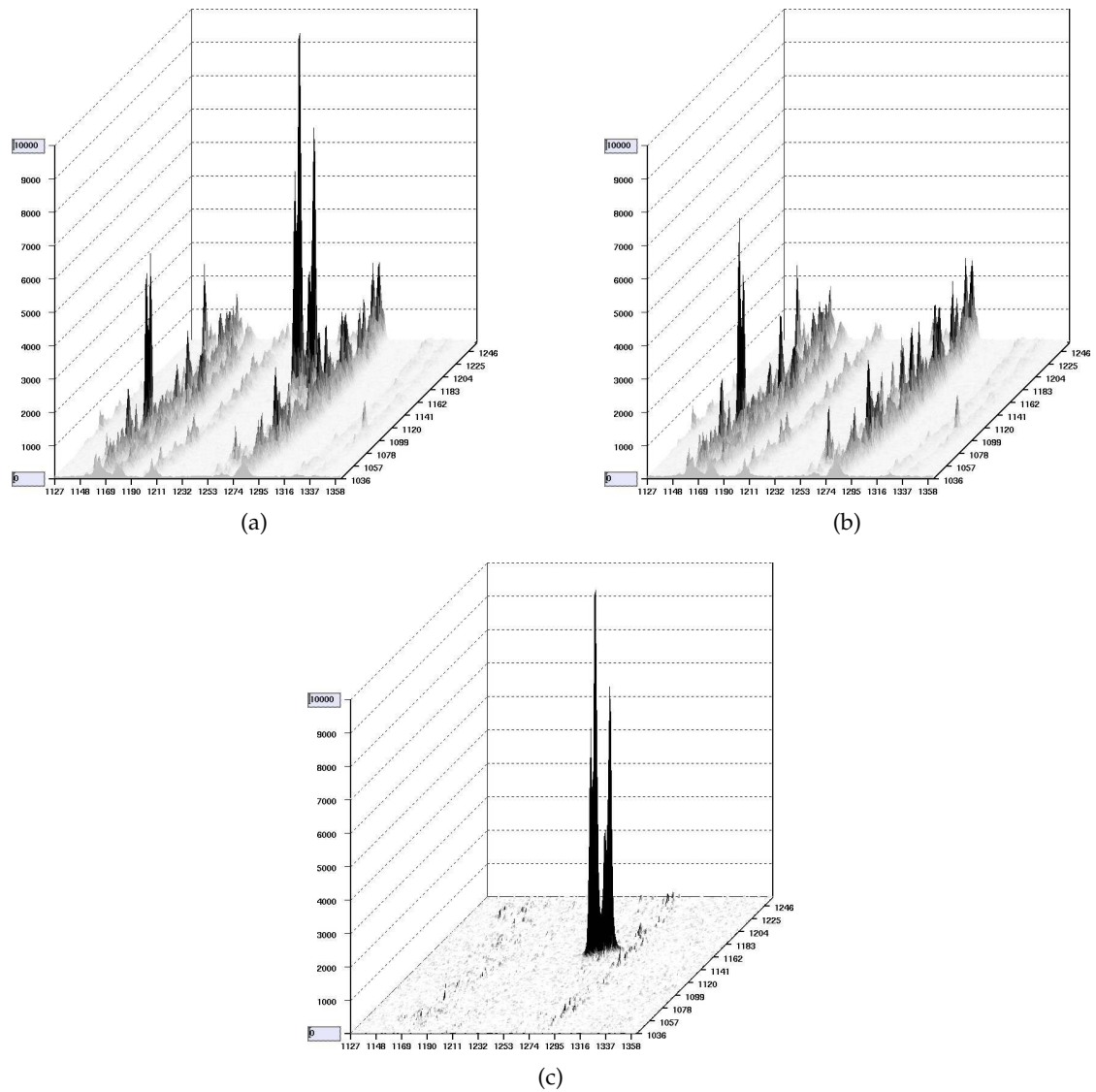


Abbildung C.3: Refliedarstellung der Intensität der Ausschnitte aus Abb.C.2. Mit Hilfe der Hintergrundkorrektur können selbst solche Reflexe rekonstruiert werden, deren Intensität in der Größenordnung der Beryllium-BRAGG-Reflexe liegt.

D Pulverbeugung mit Reaktion *in situ*: Amin-Addukte des MTO

Dieser Ausblick stellt einen weiteren Anwendungsfall des Beugungsverfahrens für *in-situ*-Reaktionen vor, das für die Untersuchung von Poly-MTO und keramischem MTO entworfen wurde (Kap. 5.1). Hier wird das Verfahren bei der Untersuchung von Basenaddukten des MTO eingesetzt (SCHERER *et al.*, in Vorbereitung). Es wurden die pulverkristallinen Produkte bei der Reaktion von MTO (CH_3ReO_3) mit Ammoniak untersucht. Aufgrund der hohen Reaktivität wurde die Reaktion bei niedrigen Temperaturen gestartet, um sicher zu stellen, dass alle Produkte und Zwischenprodukte erfasst werden. Bei etwa -30°C (243 K) bildet sich ein Monoamin des MTO, $[\text{MTO}\cdot\text{NH}_3]_2$, das über Pulverröntgendiffraktometrie (GUINIER-Methode) der Raumgruppe $P2_1/c$ ($a = 6.395(5) \text{ \AA}$, $b = 8.661(6) \text{ \AA}$, $c = 9.419(8) \text{ \AA}$, $\beta = 110.0(1)^\circ$) zugeordnet werden konnte. Später gelang die Strukturbestimmung anhand von Einkristallen. (Die Strukturlösung des Monoamins auf alleiniger Grundlage eines Pulverdiffraktogramms ist ebenfalls möglich, wie in Kap. 5.2.4, S. 121, vorgestellt wurde.) Daneben wurde eine leuchtend gelbe Substanz entdeckt, deren Untersuchung mittels NMR darauf schließen lässt, dass es sich um ein Diamin des MTO handelt ($\text{MTO}\cdot 2\text{NH}_3$). Röntgenuntersuchungen an dem gelben Pulver mit herkömmlichen Apparaturen zeigten jedoch nur die Struktur des Monoamins $[\text{MTO}\cdot\text{NH}_3]_2$. Da das Diamin $\text{MTO}\cdot 2\text{NH}_3$ offenbar sehr instabil in Bezug auf eine offene Lagerung oder erhöhte Temperatur ist, wurde für dessen Untersuchung ebenfalls eine *in-situ*-Röntgenuntersuchung eingesetzt.

Die Messung wurde zunächst durch eine entsprechende Präparation der Probe vorbereitet: Eine Quarzkapillare mit 1.0 mm Durchmesser wurde mit etwa 4 mg MTO befüllt. Die Kapillare wurde mit einer geschlossenen Apparatur zum Evakuieren und Befüllen mit Stickstoff- bzw. Ammoniakgas verbunden (vgl. Abb. D.1). Zur gasdichten Ankopplung der filigranen Kapillare an die Apparatur wurde ein Schrumpfschlauch eingesetzt, der die Kapillare mit einer Glaspipette verbindet. Zunächst wurde die mit MTO befüllte Kapillare mehrmals evakuiert und mit Stickstoff geflutet. Anschließend wurde die Kapillare an einen mit Ammoniak gefüllten Glaskolben angeschlossen (1.0 l, 0.8 bar) und in einem Bad aus flüssigem Stickstoff gekühlt. Am Boden der Kapillare kondensierte einige Sekunden lang fester Ammoniak ein, bevor die Kapillare im oberen Bereich, unterhalb des Schrumpfschlauches abgeschmolzen wurde. Da die verschmolzene Kapillare nach dem Verschmelzen direkt in das Stickstoffbad fällt, kann eine Erwärmung der Probe ausgeschlossen werden. In dem Behälter wurde die Kapil-

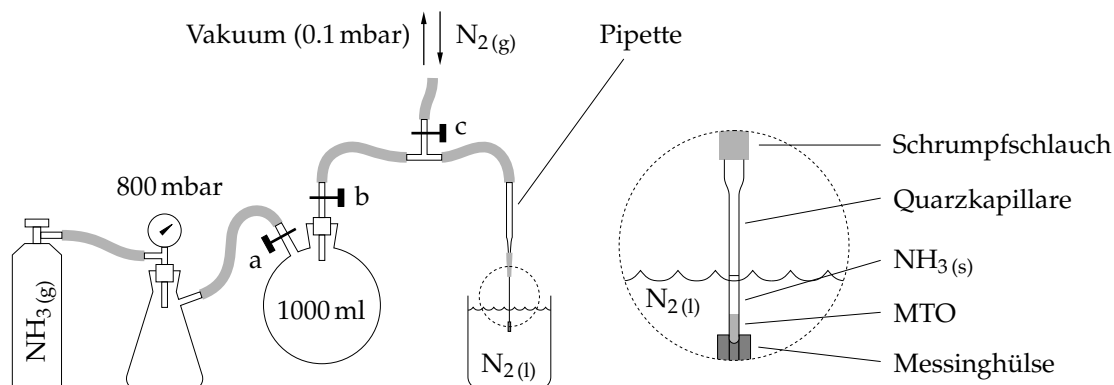


Abbildung D.1: Aufbau zur Präparation der Probe für die *in-situ*-Reaktion auf dem Diffraktometer. Das Befüllen, Verschmelzen und Übertragen der Kapillare auf das Messgerät erfolgte ohne Verletzung der Atmosphäre und ohne signifikante Temperaturerhöhung ($T \lesssim 230\text{ K}$ bzw. -43 °C).

lare zum Diffraktometer gebracht, mit einer Pinzette entnommen und sofort in den bei 100 K vortemperierten Stickstoffstrahl der Kühlvorrichtung des Diffraktometers gehalten. Eine mögliche Erwärmung während des Transfers der Probe konnte dabei auf ein Minimum reduziert werden.¹

Auf dem Diffraktometer konnten nun temperaturabhängig vier unterschiedliche kristalline Produkte der Reaktion von MTO mit NH_3 nachgewiesen werden. Hierfür wurden zwei wesentliche Vorteile der speziellen Methode zur Pulverdiffraktion ausgenutzt: Die abgeschlossene Reaktionskammer mit guter thermischer Ankopplung kann sehr präzise erwärmt werden, Reaktionen können *in situ* per Diffraktion verfolgt werden. Die hohe Brillanz der Strahlenquelle, die eine hohe Strahlintensität auf kleinem Durchmesser (Kollimator: $\varnothing 0.2\text{ mm}$) bewirkt, ermöglicht es in Kombination mit der kameragestützten Kristalljustage, gezielt nur ausgewählte Bereiche des Reaktionsraums zu untersuchen.

Die Diamin-Phase $\text{MTO} \cdot 2\text{NH}_3$, die mit dieser Methode erstmals diffraktometrisch erfasst werden konnte, wird im untersuchten Temperaturintervall nach unten von der Monoamin-Phase ($[\text{MTO} \cdot \text{NH}_3]_2$) und nach oben von der Struktur des Ammoniumperhenat (NH_4ReO_4) abgegrenzt (s. Abb. D.2). Interessanterweise wurden auch Proben von $\text{MTO} \cdot 2\text{NH}_3$ bei -30 °C (243 K) hergestellt² und gelagert, die für die Untersuchun-

¹ Bei zu großem Wärmeeintrag in die Kapillare steigt der Dampfdruck des Ammoniak soweit, dass die Kapillare platzt. Aufgrund der dünnen Glaswand der Kapillare reichen dafür bereits einige Sekunden bei Raumtemperatur.

² Synthese: Rühren von MTO (494 mg, 2.00 mmol) in flüssigem Ammoniak (-80 °C) und Evaporation von Ammoniak bei -30 °C bis die Substanz als gelbes Pulver zurückblieb. (SCHERER *et al.*, in Vorbereitung)

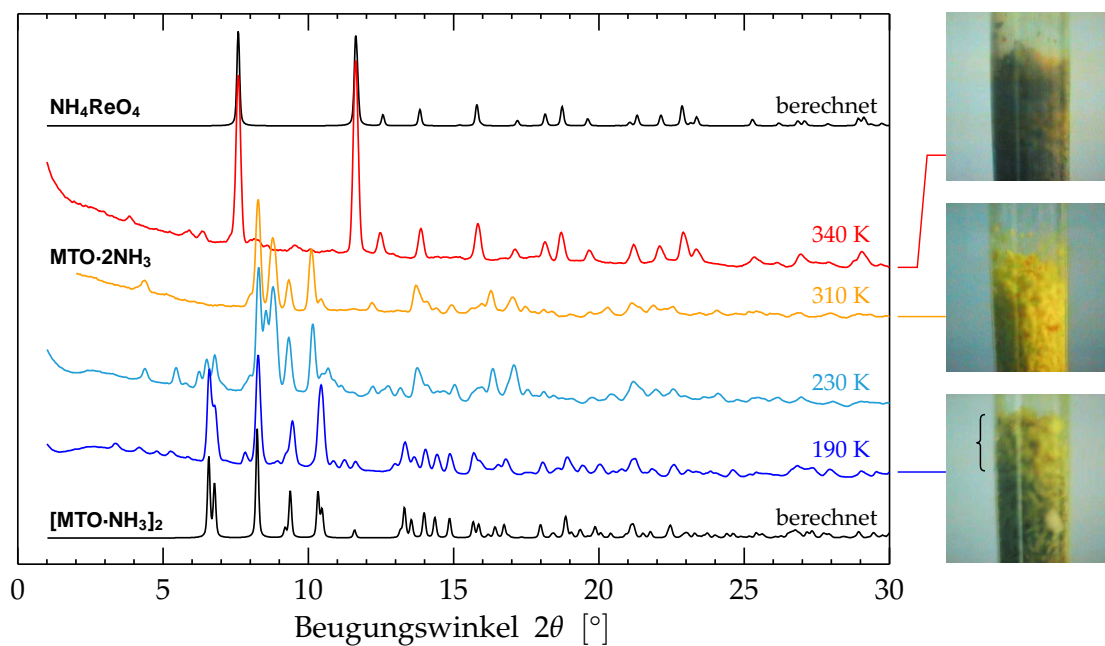


Abbildung D.2: Durch allmähliches Erwärmen des MTO-Ammoniak-Gemisches kommt es zu Reaktionen, die im Pulverdiffraktogramm nachgewiesen werden können. Die kontinuierliche Überwachung der kristallinen Struktur weist die Phasenübergänge vom Monoamin ($[\text{MTO} \cdot \text{NH}_3]_2$) bis zum stabilen Ammoniumpererrhenat (NH_4ReO_4) nach. Bei der intensiv gelben Phase ist von einer Diamin-Struktur ($\text{MTO} \cdot 2\text{NH}_3$) auszugehen. (Aufgenommen mit HUBER-Vierkreisdiffraktometer, Drehanode BRUKER FR591, Mo K_α -Strahlung, Kollimator \varnothing 0.2 mm, Flächendetektor MAR 345)

gen mittels NMR und IR eingesetzt wurden (SCHERER *et al.*, in Vorbereitung). Dagegen bildete sich hier die typische, intensiv gelbe Substanz, deren Diffraktogramm sich klar von $[\text{MTO}\cdot\text{NH}_3]_2$ unterscheidet, bei deutlich höheren Temperaturen (37 °C bzw. 310 K, s. Abb. D.2). Dies lässt darauf schließen, dass das Phasendiagramm der MTO-Amin-Addukte nicht nur stark temperaturabhängig, sondern auch stark vom Ammoniak-Dampfdruck abhängig ist. Da hier ein geschlossener Reaktionsraum mit einer anfänglich erheblichen Menge an gefrorenem Ammoniak vorliegt, steigt mit der Temperatur insbesondere der Dampfdruck des Ammoniak an (Schmelzpunkt NH_3 : –78 °C, Siedepunkt NH_3 : –33 °C, jeweils bei $p = 1013 \text{ hPa}$).

Beim Übergang vom Monoamin zum Diamin zeigten sich bei den Beugungsuntersuchungen verschiedene Übergangsphasen, die nicht separat abgefangen werden konnten: Es bildeten sich in einem kontinuierlichen Übergang zusätzliche Bragg-Reflexe aus. Typische derartige Zwischenstadien bei 190 K und 230 K sind in Abb. D.2 dargestellt. Die erste stabile kristalline Phase, bei der Reflexe des Monoamins vollständig verschwunden sind, also keine Anteile der Monoamin-Phase mehr beimischen, bildet sich bei 210 K. Diese Phase ist zugleich mit der intensiven Gelbfärbung verbunden, wie die seitlichen Teilbilder in Abb. D.2 zeigen.

Diese ersten Ansätze zur strukturellen Untersuchung des MTO-Diamins $\text{MTO}\cdot 2\text{NH}_3$ sind vielversprechend. Erstmals konnte ein Pulverdiffraktogramm der Phase aufgenommen werden, für die bisher weder ein Einkristall noch eine polykristalline Probe isoliert werden konnte. Wie bereits die hier vorgestellten Beispiele von Poly-MTO und des Monoamins $[\text{MTO}\cdot\text{NH}_3]_2$ zeigten, ist eine Strukturlösung nur anhand von Pulverdaten durchaus möglich (Kap. 5.1). Die starke Abhängigkeit vom Dampfdruck des Ammoniak, die aus dem Temperaturverhalten der Phasen in dem kleinen geschlossenen Reaktionsvolumen gefolgert werden kann, liefert außerdem neue Ansatzpunkte für eine stabilere Synthese dieser Phase.

Literaturverzeichnis

- Abram, U., M. Braun, S. Abram, R. Kirmse und A. Voigt: *[NBu₄][ReNCl₄]: Facile synthesis, structure, electron paramagnetic resonance spectroscopy and reactions.* Dalton Trans. S. 231–238 (1998).
- Altomare, A., R. Caliandro, M. Camalli, C. Cuocci, C. Giacovazzo, A. G. G. Moliterni und R. Rizzi: *Expo2004 – Program for solution and refinement of crystal structures.* Instituto di Cristallografia, CNR (Italien) (2004).
- Altomare, A., G. Cascarano, C. Giacovazzo und A. Guagliardi: *Completion and refinement of crystal-structures with SIR92.* J. Appl. Crystallogr. **26**, 343 (1993).
- Altshuler, B. L. und A. G. Aronov: In A. L. Efros und M. Pollak, Hg., *Electron-Electron Interaction in Disordered Systems.* North-Holland, Amsterdam (1985).
- Aroyo, M. I., J. M. Perez-Mato, C. Capillas, E. Kroumova, S. Ivantchev, G. Madariaga, A. Kirov und H. Wondratschek: *Bilbao crystallographic server: I. Databases and crystallographic computing programs.* Zeitschrift für Kristallographie **221**, 15 (2006).
(Programme zu Raumgruppeneigenschaften, <http://www.cryst.ehu.es/>).
- Ashcroft, N. W., N. D. Mermin und J. Greß: *Festkörperphysik.* Oldenburg, München (2001).
- Bader, R. F. W.: *Atoms in Molecules: a Quantum Theory.* Clarendon Press, Oxford (1990).
- Bader, R. F. W. und P. M. Beddall: *Virial field relationship for molecular charge distributions and spatial partitioning of molecular properties.* J. Chem. Phys. **56**, 3320 (1972).
- Balazsi, C., M. Farkas-Jahnke, I. Kotsis, L. Petras und J. Pfeifer: *The observation of cubic tungsten trioxide at high-temperature dehydration of tungstic acid hydrate.* Solid State Ionics **141**, 411 (2001).
- Beattie, I. R. und P. J. Jones: *Methyltrioxorhenium – Air-Stable Compound Containing a Carbon-Rhenium Bond.* Inorg. Chem. **18**, 2318 (1979).

- Becker, P. J. und P. Coppens: *Extinction within limit of validity of Darwin transfer equations. 1. General formalisms for primary and secondary extinction and their application to spherical crystals.*
Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr. **30**, 129 (1974a).
- Becker, P. J. und P. Coppens: *Extinction within limit of validity of Darwin transfer equations. 2. Refinement of extinction in spherical crystals of SrF_2 and LiF .*
Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr. **30**, 148 (1974b).
- Begin-Colin, S., G. Le Caër, M. Zandona, E. Bouzy und B. Malaman: *Influence of the nature of milling media on phase transformations induced by grinding in some oxides.*
J. Alloys Compd. **227**, 157 (1995).
- Blessing, R. H.: *An Empirical Correction for Absorption Anisotropy.*
Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr. **51**, 33 (1994).
- Bock, O. und U. Müller: *Symmetry relationships among derivatives of the ReO_3 type.*
Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie **628**, 987 (2002a).
- Bock, O. und U. Müller: *Symmetry relationships in perovskite-type variants.*
Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. **58**, 594 (2002b).
- Bragg, W. H.: *The Intensity of X-ray Reflection by Diamond.*
Proceedings of the Physical Society of London **33**, 301 (1921).
- Bravais, A.: *Memoire sur les systèmes formés par des points distribués régulièrement sur un plan ou dans l'espace.*
Journal de l'École polytechnique **19**, 1 (1850).
- Britton, D.: *Estimation of twinning parameter for twins with exactly superimposed reciprocal lattices.*
Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr. **28**, 296 (1972).
- Bärnighausen, H.: *Group-subgroup relations between space groups: A useful tool in crystal chemistry.*
Commun. Math. Chem. (MATCH) **9**, 139 (1980).
- Bronstein, I. N., K. A. Semendjajew, G. Musiol und H. Mühlig: *Taschenbuch der Mathematik.*
Harri Deutsch, Frankfurt (Main), 2. Aufl. (1995).
- Cahn, R. W.: *Twinned Crystals.*
Advances in Physics **3**, 363 (1954).

- Clegg, W., A. J. Blake, R. O. Gould und P. Main: *Crystal Structure Analysis. Principles and Practice*.
Oxford University Press, New York (2001).
- Clementi, E. und D. L. Raimondi: *Atomic screening constants from SCF functions*.
J. Chem. Phys. **38**, 2686 (1963).
- Clementi, E. und C. Roetti: *Roothaan-Hartree-Fock atomic wavefunctions: Basis functions and their coefficients for ground and certain excited states of neutral and ionized atoms, $Z \leq 54$* .
Atomic Data and Nuclear Data Tables **14**, 177 (1974).
- Coppens, P.: *X-Ray Charge Densities and Chemical Bonding*.
Oxford University Press, New York, 1. Aufl. (1997).
- Crichton, W. A., P. Bouvier und A. Grzechnik: *The first bulk synthesis of ReO_3 -type tungsten trioxide, WO_3 , from nanometric precursors*.
Mater. Res. Bull. **38**, 289 (2003).
- Daniel, M. F., B. Desbat, J. C. Lassegues, B. Gerand und M. Figlarz: *Infrared and Raman study of WO_3 tungsten trioxides and $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ tungsten trioxide hydrates*.
J. Solid State Chem. **67**, 235 (1987).
- Dücker, H. und W. von Niessen: *Three-band Anderson-Mott-Hubbard model for the metal-insulator transition in cubic disordered tungsten bronzes Na_xWO_3 and $\text{Na}_x\text{Ta}_y\text{W}_{1-y}\text{O}_3$* .
Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. **59**, 871 (1999).
- Demtröder, W.: *Experimentalphysik*, Bd. 2, Elektrizität und Optik.
Springer, Berlin, 2. Aufl. (2002).
- Diehl, R., G. Brandt und E. Salje: *Crystal-structure of triclinic WO_3* .
Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. **34**, 1105 (1978).
- Dollase, W. A.: *Correction of intensities for preferred orientation in powder diffractometry: application of the March model*.
J. Appl. Crystallogr. **19**, 267 (1986).
- Donnay, G. und J. D. H. Donnay: *Classification of Triperiodic Twins*.
Can. Mineral. **12**, 422 (1974).
- Dovesi, R., V. R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N. Harrison, J. Bush, P. D'Arco und M. Llunell: *Crystal06*.
Universität Turin. Programmpaket für DFT-Rechnungen (2006).
- Drobot, D. V. und P. A. Shcheglov: *Rhenium-Oxygen System*.
Russ. J. Inorg. Chem. **49**, 1601 (2004).

- Dupont, L., D. Larcher, F. Portemer und M. Figlarz: *Synthesis and Characterization of New Oxide Hydrates*.
J. Solid State Chem. **121**, 339 (1996).
- Eickerling, G.: *Über die Natur ligandeninduzierter Ladungskonzentrationen in Molekül- und Festkörperverbindungen*.
Dissertation, Universität Augsburg (2006).
- Elliott, S. R.: *Physics of amorphous materials*.
Longman, London, 2. Aufl. (1990).
- Ewald, P. P.: *Zur Begründung der Kristalloptik – Teil III: Die Kristalloptik der Röntgenstrahlen*.
Annalen der Physik **54**, 519 (1917).
- Farrugia, L. J.: *WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography*.
J. Appl. Crystallogr. **32**, 837 (1999).
- Fick, E.: *Einführung in die Grundlagen der Quantentheorie*.
Aula, Wiesbaden, 6. Aufl. (1988).
- Figlarz, M.: *Chimie Douce. A new route for the preparation of new materials: some examples*.
Chimica Scripta **28**, 3 (1988).
- Figlarz, M.: *New oxides in the WO₃-MoO₃ system*.
Prog. Solid State Chem. **19**, 1 (1989).
- Flack, H. D.: *On enantiomorph-polarity estimation*.
Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr. **39**, 876 (1983).
- Flükiger, P., H. P. Lüthi, S. Portmann und J. Weber: *Molekel4.3*.
Swiss National Supercomputing Centre CSCS, Manno, Schweiz. Programm zur Visualisierung von Molekülen (2000).
- Friedel, G.: *Études sur les Groupements Cristallins*.
Bull. Soc. Industrie Minérale **3**, 877 (1904).
- Friedel, G.: *Leçons de Cristallographie*.
Berger-Levrault, Paris (1926).
- Frisch, M. J., G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida,

- T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez und J. A. Pople: *Gaussian03*. Gaussian, Inc., Wallingford, CT. Programmpaket für DFT-Rechnungen (2004).
- Gandolfi, G.: *Discussion upon methods to obtain X-ray „powder patterns“ from a single crystal*. Mineralogica et Petrographica Acta **13**, 67 (1967).
- Genin, H. S., K. A. Lawler, R. Hoffmann, W. A. Herrmann, R. W. Fischer und W. Scherer: *Multiple Bonds between Main-Group Elements and Transition-Metals. 138. Polymeric Methyltrioxorhenium – Some Models for its Electronic-Structure*. J. Am. Chem. Soc. **117**, 3244 (1995).
- Giacovazzo, C.: *Crystallographic computing*. In C. Giacovazzo, Hg., *IUCR Texts on Crystallography*, Bd. 2, Fundamentals of Crystallography, Kap. 2, S. 61–140. Oxford University Press, New York (1994a).
- Giacovazzo, C.: *The diffraction of X-rays by crystals*. In C. Giacovazzo, Hg., *IUCR Texts on Crystallography*, Bd. 2, Fundamentals of Crystallography, Kap. 3, S. 142–228. Oxford University Press, New York (1994b).
- Giacovazzo, C.: *Symmetry in crystals*. In C. Giacovazzo, Hg., *IUCR Texts on Crystallography*, Bd. 2, Fundamentals of Crystallography, Kap. 1, S. 1–60. Oxford University Press, New York (1994c).
- Gibson, J. F., G. M. Lack, K. Mertis und G. Wilkinson: *Chemistry of rhenium alkyls. 4. Electron-spin resonance-spectra of hexamethylrhenium(VI) and octamethylrhenate(VI) ion*. Dalton Trans. S. 1492–1495 (1976).
- Gillespie, R. J. und I. Hargittai: *The VSEPR Model of Molecular Geometry*. Allyn and Bacon, Boston (1991).
- Gillespie, R. J. und R. S. Q. Nyholm: *Inorganic stereochemistry*. Quarterly Reviews, Chemical Society **11**, 339 (1957).
- Giuliani, G. F. und J. J. Quinn: *Lifetime of a quasiparticle in a two-dimensional electron-gas*. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. **26**, 4421 (1982).

- Glazer, A. M.: *Classification of tilted octahedra in perovskites*.
Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. **28**, 3384 (1972).
- Gotić, M., M. Ivanda, S. Popović und S. Musić: *Synthesis of tungsten trioxide hydrates and their structural properties*.
Mater. Sci. Eng., B **77**, 193 (2000).
- Gruehn, R. und R. Glaum: *New Results of Chemical Transport as a Method for the Preparation and Thermochemical Investigation of Solids*.
Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **39**, 692 (2000).
- Hagrman, P. J., R. L. LaDuca, H. J. Koo, R. Rarig, R. C. Haushalter, M. H. Whangbo und J. Zubieta: *Ligand influences on the structures of molybdenum oxide networks*.
Inorg. Chem. **39**, 4311 (2000).
- Hahn, T., Hg.: *International Tables for Crystallography*, Bd. A: Space-Group Symmetry.
Kluwer Academic Publishers, 4. Aufl. (2002).
- Hahn, T. und A. Looijenga-Vos: *Contents and arrangement of the tables*.
In T. Hahn, Hg., *International Tables for Crystallography*, Bd. A: Space-Group Symmetry,
Kap. 2.2, S. 17–41. Kluwer Academic Publishers, 4. Aufl. (2002).
- Hammond, C.: *The Basics of Crystallography and Diffraction*.
Oxford University Press, New York, 2. Aufl. (2001).
- Harburn, G., C. A. Taylor und T. R. Welberry: *Atlas of Optical Transforms*.
Bell and Hyman, London (1983).
- Hauf, C.: *Synthese von organisch-anorganischen Hybridmaterialien auf Molybdänoxidbasis*.
Chemisches Praktikum für Fortgeschrittene, Universität Augsburg (2006).
- Hawthorne, F. C.: *Refinement of merohedrally twinned crystals*.
Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr. **30**, 603 (1974).
- Hay, P. J. und W. R. Wadt: *Ab initio effective core potentials for molecular calculations – potentials for K to Au including the outermost core orbitals*.
J. Chem. Phys. **82**, 299 (1985a).
- Hay, P. J. und W. R. Wadt: *Ab initio effective core potentials for molecular calculations – potentials for the transition-metal atoms Sc to Hg*.
J. Chem. Phys. **82**, 270 (1985b).
- Haüy, R.-J.: *Traité de Minéralogie*.
Delance, Paris (1801).

- Helbig, C., R. Herrmann, F. Mayr, E. W. Scheidt, K. Tröster, J. Hanss, H.-A. Krug von Nidda, G. Heymann, H. Huppertz und W. Scherer: *An organometallic chimie douce approach to new $Re_xW_{1-x}O_3$ phases*. Chem. Commun. (Cambridge, U. K.) S. 4071–4073 (2005).
- Helbig, C., V. Herz und M. Presnitz: *form.mo.perl*. Version 0.56, Universität Augsburg (2006). (Programm zur Datenprozessierung für die Darstellung von Kristallorbitalen aus Crystal-Rechnungen).
- Herrmann, R., K. Tröster, G. Eickerling, C. Helbig, C. Hauf, R. Miller, F. Mayr, H.-A. Krug von Nidda, E.-W. Scheidt und W. Scherer: *Ceramic methyltrioxorhenium*. Inorg. Chim. Acta **359**, 4779 (2006).
- Herrmann, W. A.: *Essays on Organometallic Chemistry. 5. Rhenium Chemistry in Catalysis – Present and Future*. J. Organomet. Chem. **382**, 1 (1990).
- Herrmann, W. A. und R. W. Fischer: *Multiple Bonds between Main-Group Elements and Transition-Metals. 136. Polymerization of an Organometal Oxide: The Unusual Behavior of Methyltrioxorhenium(VII) in Water*. J. Am. Chem. Soc. **117**, 3223 (1995).
- Herrmann, W. A., R. W. Fischer und J. D. G. Correia: *Multiple Bonds between Main-Group Elements and Transition-Metals. 133. Methyltrioxorhenium as a Catalyst of the Baeyer-Villiger Oxidation*. Journal of Molecular Catalysis **94**, 213 (1994).
- Herrmann, W. A., R. W. Fischer und D. W. Marz: *Methyltrioxorhenium als Katalysator für die Olefin-Oxidation*. Angew. Chem. **103**, 1706 (1991a).
- Herrmann, W. A., R. W. Fischer und D. W. Marz: *Multiple Bonds between Main-Group Elements and Transition-Metals. 100. Methyltrioxorhenium as Catalyst for Olefin Oxidation*. Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **30**, 1638 (1991b).
- Herrmann, W. A., R. W. Fischer und W. Scherer: *Polymerization of Methyltrioxorhenium(VII) – Organometallic Oxides as Precursors for Oxide Ceramics*. Advanced Materials **4**, 653 (1992).
- Herrmann, W. A., R. W. Fischer, W. Scherer und M. U. Rauch: *Methyltrioxorhenium(VII) als Epoxidationskatalysator: Struktur der aktiven Spezies und Katalysemechanismus*. Angew. Chem. **105**, 1209 (1993a).

- Herrmann, W. A., R. W. Fischer, W. Scherer und M. U. Rauch: *Multiple Bonds between Main-Group Elements and Transition-Metals*. 122. *Methyltrioxorhenium(VII) as Catalyst for Epoxidationsstructure of the Active Species and Mechanism of Catalysis*. Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **32**, 1157 (1993b).
- Herrmann, W. A., D. Marz, W. Wagner, J. G. Kuchler, G. Weichselbaumer und R. Fischer: *Verwendung von rheniumorganischen Verbindungen Zur Oxidation Von C-C-Mehrfachbindungen, darauf Basierende Oxidationsverfahren und neue rheniumorganische Verbindungen*. Patent DE 3902357, Anmeld. 27.01.1989, (Patentfamilie EP 380085B1, EP 380085A1, FR 2657332B1, FR 2657332A1, JP 3049505B2, JP 2233688AA, US 5155247A) (1989).
- Herrmann, W. A., W. Scherer, R. W. Fischer, J. Blümel, M. Kleine, W. Mertin, R. Gruehn, J. Mink, H. Boysen, C. C. Wilson, R. M. Ibberson, L. Bachmann und M. Mattner: *Multiple Bonds between Main-Group Elements and Transition-Metals*. 137. *Polymeric Methyltrioxorhenium: An Organometallic Nanoscale Double-Layer Structure of Corner-Sharing $\text{ReO}_5(\text{CH}_3)$ Octahedra with Intercalated Water-Molecules*. J. Am. Chem. Soc. **117**, 3231 (1995).
- Herrmann, W. A., W. Wagner, U. N. Flessner, U. Volkhardt und H. Komber: *Multiple Bonds between Main-Group Elements and Transition-Metals*. 100. *Methyltrioxorhenium as Catalyst for Olefin Metathesis*. Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **30**, 1636 (1991c).
- Herrmann, W. A. und M. Wang: *Methyltrioxorhenium als Katalysator einer neuen Aldehyd-Olefinierung*. Angew. Chem. **103**, 1709 (1991a).
- Herrmann, W. A. und M. Wang: *Multiple Bonds between Main-Group Elements and Transition-Metals*. 100. *Methyltrioxorhenium as Catalyst of a Novel Aldehyde Olefination*. Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **30**, 1641 (1991b).
- Herz, V. und M. Presnitz: *formcpm*. Universität Augsburg (2007). (Programmpaket zur Umwandlung von berechneten Volumendaten in diverse Datenformate).
- Holcomb, D. F.: *Role of percolation in determining critical composition for the M-I transition in transition metal oxides*. Annalen der Physik **8**, 649 (1999).
- Holleman, A. F., E. Wiberg und N. Wiberg: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. de Gruyter, Berlin, 101. Aufl. (1995).

- Hooft, R. W. W.: *Collect.*
Bruker AXS BV. Programmpaket zur Integration von Beugungsdaten aus Flächendetektoren (2004).
- Horny, R., S. Klimm, M. Klemm, S. Ebbinghaus, G. Eickerling und S. Horn: *Electronic transport and structural properties of electronically correlated CuV₂S₄.*
J. Magn. Magn. Mater. **272–276**, E307 (2004).
- Huppertz, H.: *Multianvil High-Pressure Synthesis and Crystal Structure of β -YbBO₃.*
Z. Naturforsch., B: Chem. Sci. **56**, 697 (2001).
- Huppertz, H.: *Multianvil high-pressure / high-temperature synthesis in solid state chemistry.*
Z. Kristallogr. **219**, 330 (2004).
- Jameson, G. B.: *On structure refinement using data from a twinned crystal.*
Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr. **38**, 817 (1982).
- Jean, Y.: *Molecular orbitals of transition metal complexes.*
Oxford University Press, New York (2005).
- Johnson, J. W., A. J. Jacobson, S. M. Rich und J. F. Brody: *New layered compounds with transition-metal oxide layers separated by covalently bound organic-ligands – molybdenum and tungsten trioxide-pyridine.*
J. Am. Chem. Soc. **103**, 5246 (1981).
- Karpińska, K., M. Z. Cieplak, S. Guha, A. Malinowski, T. Skoskiewicz, W. Plesiewicz, M. Berkowski, B. Boyce, T. R. Lemberger und P. Lindendorf: *Metallic nonsuperconducting phase and D-wave superconductivity in Zn-substituted La_{1.85}Sr_{0.15}CuO₄.*
Phys. Rev. Lett. **84**, 155 (2000).
- Katan, C., P. Rabiller, C. Lecomte, M. Guezo, V. Oison und M. Souhassou: *Numerical computation of critical properties and atomic basins from three-dimensional grid electron densities.*
J. Appl. Crystallogr. **36**, 65 (2003).
- Kitaigorodskii, A. I.: *The theory of crystal structure analysis.*
Consultants Bureau, New York (1951).
- Klein, C.: *mar345, marView, marcot.*
Marresearch GmbH (2004).
(Data collecting, image display and format conversion software for the image plate detector MAR345).
- Koch, E.: *Twinning.*
In E. Prince, Hg., *International Tables for Crystallography*, Bd. C: Mathematical, Physical and Chemical Tables, Kap. 1.3, S. 10–22. Kluwer Academic Publishers, 3. Aufl. (2004).

- Koritsanszky, T., D. Zobel und P. Luger: *Topological Analysis of Experimental Electron Densities 3: Potassium Hydrogen(+)-Tartrate at 15 K.*
J. Phys. Chem. A **104**, 1549 (2000).
- Krebs, B., A. Müller und H. H. Beyer: *Crystal structure of rhenium(VII)-oxide.*
Inorg. Chem. **8**, 436 (1969).
- Krischner, H.: *Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse*, Bd. 4.
Vieweg, Braunschweig (1990).
- Laiho, R., K. G. Lisunov, E. Lähderanta, V. N. Stamov und V. S. Zakhvalinskii: *Variable-range hopping conductivity in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$.*
J. Phys.: Condens. Matter **13**, 1233 (2001).
- Lauterborn, W., T. Kurz und W. Martin: *Kohärente Optik.*
Springer, Berlin (1993).
- Le Bail, A., H. Duroy und F. J. L.: *Ab-initio structure determination of LiSbWO_6 by X-ray powder diffraction.*
Mater. Res. Bull. **23**, 447 (1988).
- Levi, Y., O. Millo, A. Sharoni, Y. Tsabba, G. Leitun und S. Reich: *Evidence for localized high- T_c superconducting regions on the surface of Na-doped WO_3 .*
Europhys. Lett. **51**, 564 (2000).
- Lide, D. R., Hg.: *CRC Handbook of Chemistry and Physics.*
CRC Press, Florida, 76. Aufl. (1996).
- Lipson, H. und M. M. Woolfson: *An extension of the use of intensity statistics.*
Acta Crystallogr. **6**, 439 (1952).
- Livage, J. und G. Guzman: *Aqueous precursors for electrochromic tungsten oxide hydrates.*
Solid State Ionics **84**, 205 (1996).
- Locherer, K. R., I. P. Swainson und E. K. H. Salje: *Transition to a new tetragonal phase of WO_3 : crystal structure and distortion parameters.*
J. Phys.: Condens. Matter **11**, 4143 (1999).
- Loopstra, B. O. und H. M. Rietveld: *Further refinement of structure of WO_3 .*
Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. **35**, 1420 (1969).
- Magneli, A.: *Studies on rhenium oxides .*
Acta Chemica Scandinavica **11**, 28 (1957).
- Massa, W.: *Kristallstrukturbestimmung.*
Teubner, Stuttgart, 3. Aufl. (2002).

- Mayr, F., V. Herz und M. Presnitz: *calc.lap.nb*.
Version 1.43, Universität Augsburg (2007).
(Mathematica-Skript u. a. zur Berechnung des Laplacefelds, Erzeugung von Diagrammen und Änderung der Formate von Volumendaten).
- McCusker, L. B., R. B. von Dreele, D. E. Cox, D. Louër und P. Scardi: *Rietveld refinement guidelines*.
J. Appl. Crystallogr. **32**, 36 (1999).
- McGrady, G. S., A. Haaland, H. P. Verne, H. V. Volden, A. J. Downs, D. Shorokhov, G. Eickerling und W. Scherer: *Valence shell charge concentrations at pentacoordinate d^0 transition-metal centers: Non-VSEPR structures of Me_2NbCl_3 and Me_3NbCl_2* .
Chem. Eur. J. **11**, 4921 (2005).
- Meserschmidt, M., M. Meyer und P. Luger: *Ultra-low-temperature X-ray data collection with a newly developed 0.1 mm Kapton-film cylinder for a closed-cycle helium cryostat*.
J. Appl. Crystallogr. **36**, 1452 (2003).
- de Meulenaer, J. und H. Tompa: *The absorption correction in crystal structure analysis*.
Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr. **19**, 1014 (1965).
- Miller, R.: *Design der elektronischen Struktur von polymeren metallorganischen Oxiden*.
Diplomarbeit, Universität Augsburg (2005).
- Miller, R., C. Helbig, G. Eickerling, R. Herrmann, E. W. Scheidt und W. Scherer: *Design of the electronic structure of poly-MTO*.
Physica B (Amsterdam, Neth.) **359**, 448 (2005).
- Miller, R., E.-W. Scheidt, G. Eickerling, C. Helbig, F. Mayr, R. Herrmann, W. Scherer, H.-A. Krug von Nidda, V. Eyert und P. Schwab: *Poly-methyltrioxorhenium $\{(\text{CH}_3)_{0.92}\text{ReO}_3\}_\infty$: A conducting two-dimensional organometallic oxide*.
Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. **73**, 165113 (2006).
- Miller, W. H.: *A Treatise on Crystallography*.
Deighton, J. und J. J., Cambridge (1839).
- Monaco, H. L.: *Experimental methods in X-ray crystallography*.
In C. Giacovazzo, Hg., *IUCR Texts on Crystallography*, Bd. 2, Fundamentals of Crystallography, Kap. 3, S. 229–318. Oxford University Press, New York (1994).
- Morris, L. J., A. J. Downs, T. M. Greene, G. S. McGrady, W. A. Herrmann, P. Sirsch, O. Gropen und W. Scherer: *Photo-induced tautomerisation of methyltrioxorhenium(VII): the intermediate in olefin metathesis?*
Chem. Commun. (Cambridge, U. K.) S. 67–68 (2000).

- Mott, N. F. und E. A. Davis: *Electron Process in Non-Crystalline Materials*. Clarendon Press, Oxford (1979).
- Muth, O.: *Synthese und Charakterisierung von mesostrukturierten Übergangsmetalloxiden*. Dissertation, Universität Hamburg (2000).
- Nespolo, M.: *Twinned Crystals*. IUCR, Commission on Mathematical and Theoretical Crystallography, <http://www.lcm3b.uhp-nancy.fr/mathcryst/twins.htm> (2008). (Onlinequelle, letzte Aktualisierung 25. Aug. 2006, Abruf 12. Juni 2008).
- le Page, Y.: *Computer derivation of the symmetry elements implied in a structure description*. Journal of Applied Crystallography **20**, 264 (1987).
- le Page, Y.: *MISSYM 1.1 – a flexible new release*. Journal of Applied Crystallography **21**, 983 (1988).
- le Page, Y., J. D. H. Donnay und G. Donnay: *Crystal-setting ambiguities, their relation to crystal orientation and twinning by merohedry*. Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr. **40**, C465 (1984).
- Perdew, J. P., K. Burke und M. Ernzerhof: *Generalized gradient approximation made simple*. Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- Perdew, J. P., K. Burke und M. Ernzerhof: *Generalized gradient approximation made simple*. Phys. Rev. Lett. **78**, 1396 (1997).
- Popelier, P.: *Atoms in Molecules – An Introduction*. Pearson Education, Harlow (England) (2000).
- Pratt, C. S., B. A. Coyle und J. A. Ibers: *Redetermination of structure of nitrosylpentaamminecobalt(III) dichloride*. Journal of the Chemical Society A S. 2146 (1971).
- Presnitz, M.: *Elektronische Struktur von schichtartigen Übergangsmetalloxid-Hybridmaterialien*. Diplomarbeit, Universität Augsburg (2007).
- Rees, D. C.: *A general-theory of x-ray-intensity statistics for twins by merohedry*. Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr. **38**, 201 (1982).
- Reich, S. und Y. Tsabba: *Possible nucleation of a 2D superconducting phase on WO₃ single crystals surface doped with Na⁺*. Eur. Phys. J. B **9**, 1 (1999).

- Renninger, M.: „Umweganregung“, eine bisher unbeachtete Wechselwirkungserscheinung bei Raumgitterinterferenzen.
Zeitschrift für Physik **106**, 141 (1937).
- Riedel, E.: *Anorganische Chemie*.
de Gruyter, Berlin, 4. Aufl. (1999).
- Rietveld, H. M.: *Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement*.
Acta Crystallogr. **22**, 151 (1967).
- Rietveld, H. M.: Research Report RCN-104, Reactor Centrum Nederland (1969a).
- Rietveld, H. M.: *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures*.
J. Appl. Crystallogr. **2**, 65 (1969b).
- Rodríguez-Carvajal, J.: *Fullprof2000*.
Laboratoire Léon Brillouin, CEA-CNRS, Saclay (2001).
(Programm für Rietveld-Verfeinerungen).
- Salje, E. und K. Viswanathan: *Physical Properties and Phase Transitions in WO₃*.
Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr. **31**, 356 (1975).
- Salje, E. K. H.: *Structural phase-transitions in system WO₃-NaWO₃*.
Ferroelectrics **12**, 215 (1976).
- Salje, E. K. H., S. Rehmann, F. Pobell, D. Morris, K. S. Knight, T. Herrmannsdorfer und M. T. Dove: *Crystal structure and paramagnetic behaviour of ε-WO_{3-x}*.
J. Phys.: Condens. Matter **9**, 6563 (1997).
- Saunders, V. R., R. Dovesi, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, N. Harrison, K. Doll, B. Civalleri, J. Bush, P. D'Arco und M. Llunell: *Crystal03*.
Vers. 1.0.1, Universität Turin. Programmpaket für DFT-Rechnungen (2003).
- Scheidt, E. W., R. Miller, C. Helbig, G. Eickerling, F. Mayr, R. Herrmann, P. Schwab und W. Scherer: *Possible localization behavior of the inherent conducting polymer (CH₃)_{0.9}ReO₃*.
Physica B (Amsterdam, Neth.) **378-80**, 1132 (2006).
- Scherer, W.: *Strukturchemie katalytisch und MOCVD-relevanter Organometall-Verbindungen*.
Dissertation, Technische Universität München (1994).
- Scherer, W., R. Herrmann, K. Tröster, G. Eickerling, C. Helbig, F. Mayr und S. Altmannshofer: *Base-assisted polymerization of methyltrioxorhenium*.
(in Vorbereitung).

- Scherer, W., P. Sirsch, D. Shorokhov, M. Tafipolsky, G. S. McGrady und E. Gullo: *Valence charge concentrations, electron delocalization and β -agostic bonding in d^0 metal alkyl complexes*.
Chem. Eur. J. **9**, 6057 (2003).
- Schwendinger, B.: *Strukturuntersuchungen an SnS_2* .
Bachelorarbeit, Universität Augsburg (2004).
- Schwendinger, B.: *Synthese und Charakterisierung von Molybdänoxid-Hybridmaterialien*.
Masterarbeit, Universität Augsburg (2007).
- Segawa, K. und Y. Ando: *Charge localization from local destruction of antiferromagnetic correlation in Zn-doped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$* .
Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. **59**, R3948 (1999).
- Seguin, L., M. Figlarz und J. Pannetier: *A novel supermetastable WO_3 phase*.
Solid State Ionics **63–65**, 437 (1993).
- Shackelford, J. F.: *Materials science for engineers*.
Pearson Education, New Jersey, 6. Aufl. (2005).
- Sheldrick, G. M.: *Shelxl-97*.
Universität Göttingen. Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen (1997a).
- Sheldrick, G. M.: *Shelxs-97*.
Universität Göttingen. Programm zur Lösung von Kristallstrukturen (1997b).
- Shorokov, D., G. Eickerling und W. Scherer: *Kombiniert theoretische und experimentelle Ladungsdichtestudie zum Metall-Isolator-Phasenübergang in Ti_2O_3* (2004).
(unveröffentlichte Resultate).
- Sirsch, P.: *Die Natur der agostischen Wechselwirkung in Komplexen des Lithiums und der frühen Übergangsmetalle*.
Dissertation, Universität Augsburg (2003).
- Sleight, A. W. und J. L. Gillson: *Preparation and properties of alkali rhenium bronzes and a $\text{WO}_3\text{--ReO}_3$ solid solution*.
Solid State Commun. **4**, 601 (1966).
- van der Sluis, P.: *Single crystals and X-ray structure determination (Eenkristallen en structuurbepaling met behulp van röntgendiffractie)*.
Dissertation, University of Utrecht (1989).
- Souza-Filho, A. G., V. N. Freire, J. M. Sasaki, J. Mendes, J. F. Julião und U. U. Gomes: *Coexistence of triclinic and monoclinic phases in WO_3 ceramics*.
Journal of Raman Spectroscopy **31**, 451 (2000).

- Spek, A. L.: *Platon – a Multipurpose Crystallographic Tool*.
Utrecht University (2005).
- Stanley, E.: *The Identification of Twins from Intensity Statistics*.
J. Appl. Crystallogr. **5**, 191 (1972).
- Stoe: *X-Area (Winexpose, Peaksearch, Recipe, Integrate)*.
Vers. 1.26, Stoe & Cie GmbH. Programmpaket zur Integration von Beugungsdaten (2004).
- Szymański, J. T. und A. C. Roberts: *The crystal structure of tungstite, WO₃·H₂O*.
Can. Mineral. **22**, 681 (1984).
- Tanisaki, S.: *On the phase transition of tungsten trioxide below room temperature*.
J. Phys. Soc. Jpn. **15**, 566 (1960).
- Thiel, W. R., R. W. Fischer und W. A. Herrmann: *Multiple Bonds between Main-Group Elements and Transition-Metals. 128. Methyltrioxorhenium(VII) as Oxidation Catalyst for Metal-Carbonyls*.
J. Organomet. Chem. C **459**, 9 (1993).
- Viterbo, D.: *Solution and refinement of crystal structures*.
In C. Ciocovazzo, Hg., *IUCR Texts on Crystallography*, Bd. 2, Fundamentals of Crystallography, Kap. 1, S. 319–401. Oxford University Press, New York (1994).
- Vogt, T., P. M. Woodward und B. A. Hunter: *The high-temperature phases of WO₃*.
J. Solid State Chem. **144**, 209 (1999).
- Voigt, A., U. Abram, R. Bottcher, U. Richter, J. Reinhold und R. Kirmse: *Q-band single-crystal EPR study and molecular orbital calculations of [(C₆H₅)₄As][Re(VI)NCl₄/Re(V)OCl₄]*.
Chem. Phys. **253**, 171 (2000).
- Vojta, M.: *DiagrammPlus*.
Vers. 3.095, Matthias Vojta Softwareentwicklung, Dresden. Tabellenkalkulationsprogramm (1997).
- Walker, D.: *Lubrication, gasketing and precision in multianvil experiments*.
Am. Mineral. **76**, 1092 (1991).
- Werner, P.-E., L. Eriksson und M. Westdahl: *TREOR, a semi-exhaustive trial-and-error powder indexing program for all symmetries*.
J. Appl. Crystallogr. **18**, 367 (1985).

- de Wijs, G. A., P. K. de Boer und R. A. de Groot: *Anomalous behavior of the semiconducting gap in WO₃ from first-principles calculations*.
Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. **59**, 2684 (1999).
- Wilke, K.-T. und J. Bohm: *Kristallzüchtung*.
Harri Deutsch, Frankfurt (Main), 2. Aufl. (1988).
- Williams, R., V. Gadgil, P. Luger, T. Koritsanszky und M. Weber: *The Search for Homoaromatic Semibullvalenes. 6.1 X-ray Structure and Charge Density Studies of 1,5-Dimethyl-2,4,6,8-semibullvalenetetracarboxylic Dianhydride in the Temperature Range 123-15 K*.
J. Org. Chem. **64**, 1180 (1999).
- Willis, B. T. M.: *Thermal diffuse scattering*.
In E. Prince, Hg., *International Tables for Crystallography*, Bd. C: Mathematical, Physical and Chemical Tables, Kap. 7.4.2, S. 653–675. Kluwer Academic Publishers, 3. Aufl. (2004).
- Woodward, P. M., A. W. Sleight und T. Vogt: *Structure refinement of triclinic tungsten trioxide*.
J. Phys. Chem. Solids **56**, 1305 (1995).
- Woodward, P. M., A. W. Sleight und T. Vogt: *Ferroelectric Tungsten Trioxide*.
J. Solid State Chem. **131**, 9 (1997).
- Xu, Y., S. Carlson und R. Norrestam: *Single crystal diffraction studies of WO₃ at high pressures and structure of a high-pressure WO₃ phase*.
J. Solid State Chem. **132**, 123 (1997).
- Yeates, T. O.: *Simple statistics for intensity data from twinned specimens*.
Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr. **44**, 142 (1988).
- Young, R. A.: *The Rietveld Method*.
Oxford University Press, New York (2002).
- Young, R. A. und P. Desai: *Crystallite Size and Microstrain Indicators in Rietveld Refinement*.
Archiwum Nauki o Materialach **10**, 71 (1989).
- Young, R. A. und D. B. Wiles: *Profile shape functions in Rietveld refinements*.
J. Appl. Crystallogr. **15**, 430 (1982).
- Zheng, L. und S. Das Sarma: *Coulomb scattering lifetime of a two-dimensional electron gas*.
Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. **53**, 9964 (1996).
- Zhurova, E. A., Y. Ivanov, V. Zavodnik und V. Tsirelson: *Electron density and atomic displacements in KTaO₃*.
Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. **56**, 594 (2000).

Zobel, D., P. Luger, W. Dreissig und T. Koritsanszky: *Charge density studies on small organic molecules around 20 K: oxalic acid dihydrate at 15 K and acetamide at 23 K.*
Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. **48**, 837 (1992).

Publikationen

- Heinrich, M., H.-A. Krug von Nidda, R. M. Eremina, A. Loidl, C. Helbig, G. Obermeier und S. Horn: *Spin dynamics and charge order in β - $\text{Na}_{1/3}\text{V}_2\text{O}_5$* . Phys. Rev. Lett. **93**, 116402 (2004).
- Helbig, C.: *Oszillationen der kritischen Temperatur in supraleitenden Niob/Nickel-Schichten*. Diplomarbeit, Universität Augsburg (2002).
- Helbig, C., R. Herrmann, F. Mayr, E. W. Scheidt, K. Tröster, J. Hanss, H.-A. Krug von Nidda, G. Heymann, H. Huppertz und W. Scherer: *An organometallic chimie douce approach to new $\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3$ phases*. Chem. Commun. (Cambridge, U. K.) S. 4071–4073 (2005).
- Herrmann, R., K. Tröster, G. Eickerling, C. Helbig, C. Hauf, R. Miller, F. Mayr, H.-A. Krug von Nidda, E.-W. Scheidt und W. Scherer: *Ceramic methyltrioxorhenium*. Inorg. Chim. Acta **359**, 4779 (2006).
- Miller, R., C. Helbig, G. Eickerling, R. Herrmann, E. W. Scheidt und W. Scherer: *Design of the electronic structure of poly-MTO*. Physica B (Amsterdam, Neth.) **359**, 448 (2005).
- Miller, R., E.-W. Scheidt, G. Eickerling, C. Helbig, F. Mayr, R. Herrmann, W. Scherer, H.-A. Krug von Nidda, V. Eyert und P. Schwab: *Poly-methyltrioxorhenium $\{(\text{CH}_3)_{0.92}\text{ReO}_3\}_\infty$: A conducting two-dimensional organometallic oxide*. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. **73**, 165113 (2006).
- Scheidt, E. W., R. Miller, C. Helbig, G. Eickerling, F. Mayr, R. Herrmann, P. Schwab und W. Scherer: *Possible localization behavior of the inherent conducting polymer $(\text{CH}_3)_{0.9}\text{ReO}_3$* . Physica B (Amsterdam, Neth.) **378-80**, 1132 (2006).
- Scherer, W., R. Herrmann, K. Tröster, G. Eickerling, C. Helbig, F. Mayr und S. Altmannshofer: *Base-assisted polymerization of methyltrioxorhenium*. (in Vorbereitung).
- Sidorenko, A. S., V. I. Zdravkov, A. A. Prepelitsa, C. Helbig, Y. Lu, S. Gsell, M. Schreck, S. Klimm, S. Horn, L. R. Tagirov und R. Tidecks: *Oscillations of the critical temperature in superconducting Nb/Ni bilayers*. Annalen der Physik **12**, 37 (2003a).

Sidorenko, A. S., V. I. Zdravkov, A. A. Prepelitsa, C. Helbig, Y. Luo, S. Gsell, M. Schreck, S. Klimm, S. Horn, L. R. Tagirov und R. Tidecks: *Quasi-one-dimensional FFLO state in the Nb/Ni layered system*.

Physica B (Amsterdam, Neth.) **329**, 1359 (2003b).

Zakharov, D., J. Deisenhofer, R. Eremina, M. Eremin, C. Helbig, H.-A. Krug von Nidda und A. Loidl: *Spin dynamics and relaxation in $KCuF_3$* .

(in Vorbereitung).

Algorithmen

Helbig, C., V. Herz und M. Presnitz: *form.mo.perl*.

Version 0.56, Universität Augsburg (2006).

Programm zur Datenprozessierung, das eine graphische Darstellung von Kristallorbitalen aus Crystal-Rechnungen ermöglicht.

Presnitz, M. und C. Helbig: *proz.ka12.perl*.

Version 0.72, Universität Augsburg (2006).

Programm zur Mittelung von K_{α_1} - und K_{α_2} -Reflexen für die verbesserte Erfassung von K_{α_1} - K_{α_2} -Aufspaltungen mit Hilfe einer künstlichen Zwillingsintegration.

Danksagung

An dieser Stelle bedanke ich mich herzlich bei den Menschen, die mich während der Zeit, in der diese Arbeit entstanden ist, unterstützt haben:

An erster Stelle gilt mein Dank Prof. Dr. Wolfgang Scherer dafür, dass er mir diese Arbeit an seinem Lehrstuhl ermöglichte. Er stand mir jederzeit als Mentor zur Seite und förderte die Arbeit in äußerst konstruktiver Weise – mit kritischen Fragen, kreativen Ideen und ansteckendem Enthusiasmus.

Herrn Dr. Ernst-Wilhelm Scheidt danke ich ebenfalls für sein immer offenes Ohr und seine Hilfsbereitschaft. Er unterstütze mich insbesondere bei den physikalischen Messungen.

Ich danke Herrn Dr. Rudi Herrmann, der mir die „echte Chemie“ im Labor nahe brachte, mich bei der Anpassung der Synthesen unterstützte und verschiedene NMR-Messungen durchführte – er wird mir als Urgestein der organischen Chemie in Erinnerung bleiben. Ebenso danke ich Herrn Dr. Klaus Tröster für seine engagierte Hilfe insbesondere bei der Synthese der $\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Schichtsysteme.

Dr. Hans-Albrecht Krug von Nidda und Dr. Franz Mayr vom Lehrstuhl Experimentalphysik V trugen zu dieser Arbeit mit wichtigen Elektronenspinresonanz- bzw. Infrarotmessungen bei. Herr Mayr hat außerdem ein gewisses Verdienst an der gelungenen formalen Umsetzung dieser Arbeit mit LaTeX. Herzlichen Dank den Herren dafür.

Bei der Arbeitsgruppe um Priv.-Doz. Dr. Hubert Huppertz mit Dr. Gunter Heymann, die das Hochdrucklabor der Ludwig-Maximilians-Universität München betreibt, bedanke ich mich für die Durchführung der Hochdruck-Hochtemperatur-Syntheseexperimente.

Für die Unterstützung durch thermogravimetrische Messungen danke ich Herrn Dr. Jan Hanss, Lehrstuhl für Festkörperchemie. Bei Herrn Dr. Robert Horny, Lehrstuhl Experimentalphysik II, bedanke ich mich für die Durchführung von Messungen des elektrischen Widerstands.

Während meiner Arbeit begleiteten mich meine geschätzten Kollegen Dr. Georg Eickerling, Frau Sandra Altmannshofer und Herr Robert Miller. Ich blicke auf eine Zeit zurück, die geprägt ist von sehr guter Zusammenarbeit, gegenseitiger Unterstützung, von wissenschaftlichem Austausch und interessanten Gesprächen – wenn auch nicht ausschließlich fachlichen. Dafür danke ich Euch!

Als Diplomanden und Master-Studenten durfte ich Dipl.-Phys. Manuel Presnitz, M.Sc. Bettina Schwendinger, M.Sc. Stephan Krohns und einige andere betreuen. Ich

Danksagung

danke Euch für die interessanten, abwechslungsreichen und erfolgreichen gemeinsamen Projekte, die meine Arbeit nicht unwesentlich unterstützten.

Danke auch für die freundschaftliche Arbeitsatmosphäre im Team des Lehrstuhls CPM an Frau Angela Schreiber, Frau Andrea Mohs, Herrn Willi Tratz, Herrn Dipl.-Ing. Oliver Kohler und alle anderen Mitarbeiter.

Schließlich schulde ich besonderen Danke meiner Familie für ihre langjährige Unterstützung, die mir mein Studium und meine Promotion ermöglichte. Herzlichen Dank auch Dir, liebe Andrea, die Du mich immer motiviert und inspiriert hast; danke, dass Du mich während dieser Zeit ertragen hast.

Curriculum Vitae

Christian Helbig,
geboren am 1. August 1977 in Kempten, Allgäu

Beruflicher Werdegang

- seit 2007 Bereichsleiter Aufbau- und Verbindungstechnik, Projektmanager,
pro-micron GmbH & Co. KG
- 2003 – 2007 Wissenschaftlicher Angestellter, Lehrstuhl für Chemische Physik
und Materialwissenschaften, Universität Augsburg

Hochschulbildung

- 2003 – 2007 Wissenschaftlicher Angestellter, Universität Augsburg
Promotion am Lehrstuhl für Chemische Physik und
Materialwissenschaften, Prof. Dr. W. Scherer,
Synthese und Charakterisierung metallorganischer Bronzen
- 1998 – 2002 Studium der Physik, Universität Augsburg
Diplomarbeit am Lehrstuhl für Experimentalphysik III,
Prof. Dr. R. Tidecks,
*Oszillationen der kritischen Temperatur
in supraleitenden Niob/Nickel-Schichten*